

HORACIO CORREA HENRÍQUEZ



TERMODINÁMICA DE INGENIERÍA QUÍMICA

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química

2010

PRÓLOGO

El presente texto sirve de base para los estudiantes que cursen la asignatura de Termodinámica de Ingeniería Química. En su primera parte el objetivo fundamental es estudiar las propiedades termodinámicas de sustancias puras y de mezclas homogéneas, así como las condiciones de equilibrio en sistemas heterogéneos y en sistemas reaccionantes. El propósito de la segunda parte del libro es aplicar los principios básicos de la termodinámica a algunos procesos que se presentan con frecuencia en la industria química: Compresión, expansión y licuación de gases, ciclos de potencia (plantas de vapor, turbinas de gas, ciclos combinados y motores de combustión interna) y ciclos de refrigeración, por compresión y por absorción.

Así, con la ayuda de este libro, al término del curso, se espera que el estudiante haya aprendido a aplicar métodos de predicción de propiedades de sustancias puras y mezclas, en sistemas homogéneos y heterogéneos, y en sistemas reaccionantes. También se espera que haya aprendido a aplicar principios básicos de la termodinámica a la resolución de problemas que se presentan en algunos campos de la Ingeniería Química como tratamiento de gases, generación de potencia y producción de frío, desde el punto de vista técnico, económico y ambiental en Chile.

En la ejecución de este libro doy mis sinceros agradecimientos a los estudiantes Pamela Lara, Hugo Valdés y Vanessa Yañez, quienes hicieron el titánico trabajo de transcribir los manuscritos de él al procesador de texto. Sin su entusiasmo y tesón jamás hubiera llevado a feliz término este proyecto. Finalmente, expreso mi gratitud a Delia, compañera de toda la vida, con su amor he podido superar todos los obstáculos que la vida me ha puesto por delante.

INTRODUCCIÓN

En la malla curricular de la carrera de Ingeniería Civil Química, la Termodinámica de Ingeniería Química forma parte del grupo de Ciencias de la Ingeniería, junto a Balances de Materia y Energía, Fenómenos de Transporte, Operaciones Unitarias, Cinética de Ingeniería y otras. La existencia de esta asignatura se justifica en el sentido que es el nexo de la Termodinámica Básica con la ingeniería de procesos, es la aplicación práctica de ella. Indudablemente, dada la complejidad de los problemas reales, la ingeniería recurre a la modelación de tales problemas, proponiendo simplificaciones que simulen el comportamiento real.

Se han escrito numerosos y excelentes libros de Termodinámica de Ingeniería Química destinados a estudiantes de la carrera de Ingeniería Química. La razón para editar el presente texto, que ya ha circulado en forma de fotocopias de mis manuscritos por varios años, se justifica en sus aplicaciones y ejercicios adaptados o especialmente diseñados para las necesidades del futuro ingeniero que se desempeñará en la industria nacional. Otro factor, no menos importante, es permitir que todos los estudiantes puedan disponer de un ejemplar, facilitando su estudio personal, que es la actual tendencia pedagógica.

BIBLIOGRAFÍA

HOUGEN, O., WATSON, K. and RAGATZ, R., "Chemical Process Principles", Part II: Thermodynamics. Ed. J. Wiley (1962).

WINNICK, J., "Chemical Engineering Thermodynamics", Ed. J Wiley (1997).

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C. and ABBOTT, M.M., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics". McGRAW-HILL (1997).

ÍNDICE

1. PROPIEDADES DE SUSTANCIAS PURAS	3
1.1 DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS	3
1.1.1 Diagrama Presión-Volumen	4
1.1.2 Diagrama Presión-Temperatura	7
1.1.3 Diagrama Temperatura-Entropía	11
1.1.4 Diagrama Presión-Entalpía	13
1.1.5 Diagrama Entalpía-Entropía	13
1.2 TABLAS DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS	14
1.2.1 Ejemplos de Interpolaciones	14
1.3 EJEMPLO 1.1	14
Problemas Propuestos	23
2. ECUACIONES DE ESTADO PARA SUSTANCIAS PURAS	25
2.1 Ecuación de Gas Ideal	25
2.2 Ecuación Virial	25
2.3 Ecuación de Van der Waals	28
2.4 Ecuación de Redlich Kwong	30
2.5 Ecuación de Redlich Kwong-Soave	31
2.6 Ecuación de Peng Robinson	32
2.7 Ecuación Generalizada De Estado	33
2.7.1 Factor Acéntrico	37
2.8 Ejemplo 2.1	38
2.8 Ejemplo 2.2	40
Problemas Propuestos	45
3. PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE SUSTANCIAS PURAS	47
3.1 PROPIEDADES DE GASES IDEALES	47
3.1.1 Energía interna y entalpía	47
3.1.2 Entropía	48
3.1.3 Energía Libre	49
3.2 PROCESOS CON GASES IDEALES	49
3.2.1 Isotérmicos	49
3.2.2 Adiabáticos	50
3.2.3 Politrópicos	51

3.3	PROPIEDADES DE GASES REALES	52
	3.3.1 Entalpía	52
	3.3.2 Entropía	54
	3.3.3 Energía Interna	55
	3.3.4 Capacidades calóricas	55
	3.3.5 Potencial químico y fugacidad	55
	3.3.6 Cálculo de fugacidades	56
	3.3.7 Efecto de T y P en la fugacidad	58
3.4	EJEMPLO 3.1	59
3.5	EJEMPLO 3.2	64
3.6	EJEMPLO 3.3	68
	Problemas Propuestos	74
4. PROPIEDADES DE MEZCLAS HOMOGÉNEAS		75
4.1	PROPIEDADES MOLARES PARCIALES	76
	4.1.1 Potencial químico	77
	4.1.2 Fugacidad y Coeficiente de fugacidad	78
	4.1.3 Actividad	80
	4.1.4 Coeficiente de actividad	80
4.2	SOLUCIONES IDEALES	80
	4.2.1 Soluciones gaseosas	83
	4.2.2 Soluciones líquidas	85
4.3	SOLUCIONES REALES	85
	4.3.1 Ecuaciones de Estado	85
	4.3.2 Predicción de Propiedades de Soluciones Reales	89
4.4	EJEMPLO 4.1	101
	Problemas Propuestos	105
5. SISTEMAS HETEROGÉNEOS		107
5.1	EQUILIBRIO DE FASES	107
5.2	EQUILIBRIO DE DOS FASES	109
	5.2.1 Equilibrio Líquido-Vapor. Ambas fases ideales	110
	5.2.2 Cálculo del Punto de Burbuja	113
	5.2.3 Fase líquida no ideal - fase vapor ideal	115
	5.2.4 Cálculo del Punto de Burbuja	119
	5.2.5 Equilibrio Líquido-Vapor. Ambas fases no ideales	119
	5.2.6 Cálculo del Punto de Burbuja	119
	5.2.7 Estimación de Parámetros de los Modelos para γ_i	120
	5.2.8 Destilación “flash”	123
	5.2.9 Ejemplo 5.1	124
	5.2.10 Ejemplo 5.2	129
	5.2.11 Ejemplo 5.3	132

5.3	EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO	136
5.4	EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO	140
5.4.1	Descenso del Punto de Congelamiento	142
5.5	EQUILIBRIO SÓLIDO-VAPOR	143
5.5.1	Adsorción en el Equilibrio Gas-Sólido	144
	Problemas Propuestos	148
6.	EQUILIBRIO QUÍMICO	150
6.1	INTRODUCCIÓN	150
6.2	CRITERIO DE EQUILIBRIO	150
6.3	EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL EQUILIBRIO	154
6.3	CONVERSIÓN DE EQUILIBRIO	156
6.3.1	Efecto de la temperatura	156
6.3.2	Efecto de la presión	157
6.3.3	Efecto de dilución con un inerte	157
6.3.4	Efecto de exceso de reactante	157
6.3.5	Efecto de producto en el sistema inicial	157
6.5	REACCIONES HETEROGENEAS	157
6.5.1	Presión de descomposición	158
6.6	TEMPERATURA DE REACCIÓN ADIABÁTICA	159
6.7	REACCIONES COMPLEJAS	158
6.8	EJEMPLO 6.1	161
6.9	EJEMPLO 6.2	164
	Problemas Propuestos	174
7.	COMPRESIÓN, EXPANSIÓN Y LICUACIÓN DE GASES	172
7.1	COMPRESORES	172
7.1.1	Compresores centrífugos	172
7.1.2	Compresores recíprocos	173
7.1.3	Selección de compresores	175
7.2	POTENCIA DE COMPRESIÓN	176
7.2.1	Compresión isotérmica	176
7.2.2	Compresión isentrópica	177
7.2.3	Compresión politrópica	178
7.2.4	Eficiencia de compresión	178
7.3	COMPRESIÓN EN VARIAS ETAPAS	180
7.3.1	Potencia de compresión multietapa	182

7.4	EXPANSIÓN DE GASES	187
7.4.1	Expansión Isentrópica	187
7.4.2	Expansión Isentálpica	187
7.5	CARGA Y DESCARGA DE ESTANQUES A PRESIÓN	189
7.5.1	Carga desde una línea de condiciones constantes	190
7.5.2	Descarga hacia una línea de condiciones variables	192
7.6	LICUACIÓN DE GASES	194
7.6.1	Métodos de Licuación	194
7.6.2	Métodos Isobárico	194
7.6.3	Métodos Isentálpico	195
7.6.4	Métodos Isentrópico	197
7.7	EJEMPLO 7.1	198
7.8	EJEMPLO 7.2	203
	Problemas Propuestos	208
8.	PLANTAS DE VAPOR	219
8.1	FUENTES DE ENERGIA	219
8.2	PLANTAS DE VAPOR	220
8.3	CICLOS TEORICOS	228
8.3.1	Ciclo de Carnot	228
8.3.2	Comparación del Ciclo de Carnot con el real	229
8.3.3	Ciclo Rankine	230
8.3.4	Métodos para aumentar la eficiencia de un Ciclo Rankine	232
8.4	EJEMPLO 8.1	236
	Problemas Propuestos	240
9.	MAQUINAS DE COMBUSTIÓN INTERNA Y TURBINA DE GASES	242
9.1	CICLO ESTÁNDAR DE AIRE	243
9.2	CICLO DE OTTO	244
9.3	CICLO DIESEL	245
9.4	CICLO DE TURBINAS	249
9.5	EJEMPLO 9.1	251
9.6	CICLOS COMBINADOS DE POTENCIA	254
	Problemas Propuestos	256

10. CICLOS DE REFRIGERACIÓN	258
10.1 TIPOS DE CICLOS	259
10.2 REFRIGERACIÓN POR COMPRESIÓN	259
10.2.1 Selección del refrigerante	263
10.3 REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN	265
10.3.1 Ecuaciones de diseño	267
10.3.2 Selección del refrigerante	270
10.3.3 Ventajas de la refrigeración por absorción	270
10.4 EJEMPLO 10.1	271
10.5 EJEMPLO 10.2	273
Problemas Propuestos	278

1. PROPIEDADES DE SUSTANCIAS PURAS

Para establecer los requerimientos de materias primas y de energía en cualquier proceso industrial es indispensable conocer las propiedades de las sustancias que intervienen en él. Es el caso del volumen específico, entalpía, energía libre, etc. En estos procesos generalmente se trabaja con mezclas; sin embargo es necesario conocer las propiedades de las sustancias puras pues a partir de ellas es posible estimar las propiedades de las mezclas.

Los valores de las propiedades termodinámicas, en lo posible, deben provenir de datos experimentales, los cuales se presentan en la literatura como diagramas o tablas. En el caso que estos no estén disponibles o presentan mucha dispersión, debe recurrirse a métodos teóricos o empíricos de predicción de las propiedades, los cuales requieren conocer sus ecuaciones de estado.

1.1. DIAGRAMAS TERMODINÁMICOS

De acuerdo a las condiciones de presión y temperatura, una sustancia pura puede existir como una sola fase (sólida, líquida o gaseosa), como dos fases en equilibrio (gas-líquido, sólido-gas, líquido-sólido) o como tres fases en equilibrio (sólido-líquido-gas).

La regla de las fases da el número de variables independientes que fijan el estado del sistema, F , según sea el número de componentes, C , y del número de fases, P :

$$F = C - P + 2 \tag{1.1}$$

En el caso de sustancias puras, $C = 1$, así:

$$F = 3 - P \tag{1.2}$$

Cuando se tiene una sola fase, su estado queda definido al fijar dos variables, por ejemplo presión - temperatura, presión - volumen, temperatura - entropía, entalpía - entropía, presión - entalpía, etc. Estas dos variables servirán de coordenadas para construir los diagramas termodinámicos; las variables dependientes podrán representarse en ellos como curvas paramétricas.

Si se tienen dos fases en equilibrio, el estado del sistema quedará fijo al especificar una sola variable, por ejemplo P ó T , las cuales ya no son independientes entre sí. Esta temperatura o presión es común a ambas fases pero el valor de las otras propiedades de cada fase tendrá magnitudes diferentes. Es así como el volumen específico de una fase líquida es distinto al del vapor en equilibrio.

En el caso que las tres fases estén en equilibrio, existe una sola presión y temperatura y las otras propiedades toman un valor constante pero diferente en cada fase.

1.1.1. Diagrama Presión - Volumen

En este diagrama se distinguen regiones de una sola fase (G, L, S), regiones de dos fases en equilibrio (L-G, S-L y S-G) y la línea triple que representa el equilibrio de las tres fases S-L-G.

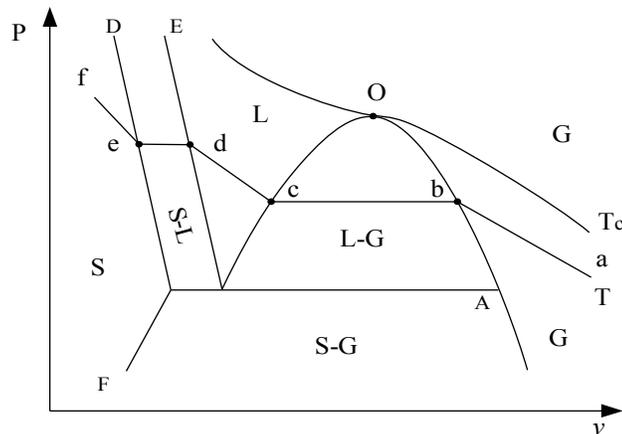


Figura 1.1. Diagrama presión - volumen

La región L - G está limitada por la curva de saturación de vapor (O-A), de saturación de líquido (O-B) y la línea triple (A-B-C). Las primeras dos curvas se juntan en el punto crítico (O) donde las propiedades de ambas fases son idénticas. La región S-L está limitada por las curvas de saturación de líquido y sólido (B-E y C-D, respectivamente) y la línea triple. La región S-G está encerrada por la línea triple y las de saturación de sólido (C-F) y de gas (A-G).

Para estudiar este diagrama, es conveniente seguir los cambios isotérmicos de un gas hasta llegar a sólido. Si el gas está a una temperatura menor que la crítica (T_c), al comprimirlo su volumen decrecerá como un gas ideal. Al alcanzar la curva de saturación de vapor, se tendrá vapor saturado. Un posterior descenso del volumen hará que la sustancia se separe en vapor y líquido (o sólido si la temperatura es menos que la triple), a presión y temperatura constantes. Dicha presión se le conoce como presión de vapor.

Al disminuir más el volumen se llegará a tener líquido o sólido saturado. La recta entre vapor y líquido o sólido saturado o línea de enlace representa la vaporización (o sublimación). Un punto sobre ella corresponde a una mezcla de ambas fases en equilibrio y su ubicación muestra las

cantidades relativas de ellas.

Para disminuir el volumen de líquido o sólido se necesita gran aumento de presión. Si se continúa comprimiendo el líquido se separa en dos fases: sólido y líquido. La línea de enlace entre estas fases representa la solidificación o fusión. Si el mismo proceso se repite a una temperatura mayor, ocurre algo similar, solo que las líneas de enlace de vaporización son más cortas.

A la temperatura crítica, si se comprime el gas hasta llegar al punto crítico, la isoterma allí presenta un punto de inflexión:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad 1.3$$

Sobre T_c , por compresión isotérmica no se separan dos fases; las isotermas son continuas así como el paso de vapor a líquido y se aproximan al comportamiento de gas ideal.

Cuando se calienta vapor saturado isobáricamente sobre su temperatura de saturación se obtiene un "vapor sobrecalentado". Una mezcla líquido-vapor se conoce como "vapor húmedo" y su fracción de vapor como título o calidad del vapor:

$$x = \frac{\text{masa de vapor}}{\text{masa de vapor} + \text{masa de líquido}} \quad 1.4$$

Las mezclas de igual título caen sobre una curva común llamada título constante. Las propiedades de ellas se calculan utilizando las propiedades de las fases saturadas y el título, por ejemplo, para la entalpía:

$$h = x \cdot h_{vS} + (1 - x) \cdot h_{LS} \quad 1.5$$

Un líquido a temperatura inferior a la del líquido saturado, pero a la misma presión, se llama subenfriado. Si está a igual temperatura pero a mayor presión recibe el nombre de comprimido.

Curvas Paramétricas

a) *Isotermas*

Su pendiente es:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = -\frac{1}{v\beta} < 0 \quad 1.6$$

Donde β es el coeficiente de compresibilidad.

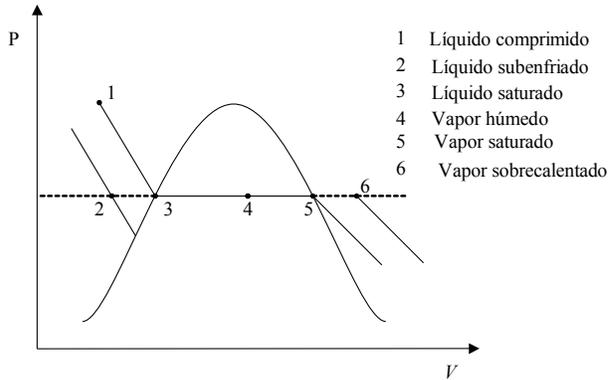


Figura 1.2. Zonas del diagrama presión - volumen

b) *Isentrópicas*

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_S = -\frac{C_P}{C_V \cdot v \cdot \beta} < 0 \quad 1.7$$

Como:

$$\frac{C_P}{C_V} > 1, \quad \left|\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_S\right| > \left|\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T\right|$$

c) *Isentálpicas*

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_h = -\frac{C_P}{C_V \cdot v \cdot \beta + v^2 \cdot \alpha} < 0 \quad 1.8$$

En que α es el coeficiente de dilatación cúbica:

$$\alpha = \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

Estas curvas tienen pendientes intermedias entre las isotermas e isentrópicas:

$$\left|\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_S\right| > \left|\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_k\right| > \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$$

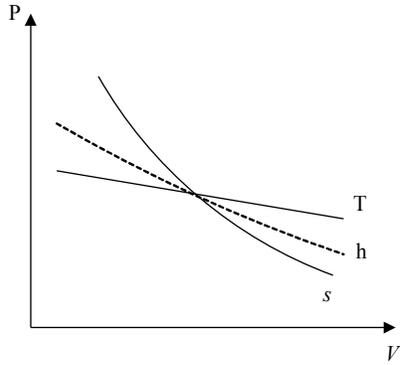


Figura 1.3. Curvas paramétricas en el diagrama presión - volumen

Dado que las pendientes de dichas curvas son similares es difícil representarlas con claridad y por ello en la práctica estos diagramas no se utilizan; además, los intervalos de P y v son muy grandes.

1.1.2. Diagrama Presión - Temperatura

Al igual que el diagrama P-v, este diagrama sólo tiene interés didáctico pues las regiones de dos fases aparecen confundidas en solo líneas y la línea triple como un punto.

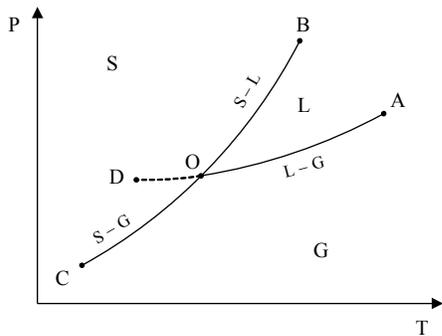


Figura 1.4. Diagrama presión - temperatura

La curva (O-A) relaciona la presión de vapor con su correspondiente temperatura. Cuando esa presión es igual a la atmosférica, la temperatura de equilibrio recibe el nombre de punto de ebullición puesto que el líquido empieza a hervir. El límite superior A es el punto crítico y el inferior O, el punto triple.

Un punto sobre la curva de vaporización (O-A) representa el equilibrio líquido-vapor, por esto:

$$g_V(T,P) = g_L(T,P) \quad 1.9$$

Si P cambia a P+dP, T y g cambiarán a T+dT y g+dg. La nueva condición de equilibrio será:

$$g_V + dg_V = g_L + dg_L \quad 1.1$$

Pero

$$dg = v dP - s dT \quad 1.1$$

así,

$$\text{así, } v_V dP - s_V dT = v_L dP - s_L dT$$

y

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_V - s_L}{v_V - v_L} \quad 1.1$$

Puesto que la vaporización ocurre a T y P constantes:

$$s_V - s_L = \frac{h_V - h_L}{T}, \quad h_V - h_L = \text{ calor de vaporización}$$

Se llega a:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_V}{T(v_V - v_L)} \quad 1.1$$

Relación conocida como **Ecuación de Clapeyron**. Como Δh_V , T y Δv_V son positivas, $dP/dT > 0$, por lo que la presión de vapor aumenta con T o el punto de ebullición crece con la presión.

Si el vapor se comporta como gas ideal y se desprecia v_L respecto a v_V se obtiene la **Ecuación de Clausius-Clapeyron**:

$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta h_V}{RT^2} \quad 1.1$$

La curva (O-B) de fusión representa el equilibrio sólido-líquido. En todos sus puntos, la presión es mayor que la del vapor a igual T, por tal razón la fase de vapor no se encuentra presente.

La pendiente (O-B) puede ser positiva o negativa según sea el signo de Δv :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h_f}{T(v_L - v_S)} \quad \begin{array}{l} 1.1 \\ 5 \end{array}$$

En que $\Delta h_f > 0$ es el calor de fusión. En la mayoría de los casos $\Delta v > 0$, excepto en el agua, por lo que $dP/dT < 0$. Esto significa que el punto de fusión del hielo disminuye al aumentar P.

El límite superior B no se conoce bien, solo se sabe que a lo largo de la curva existen diferentes formas cristalinas.

La curva (O-C) de sublimación representa el equilibrio sólido-vapor. Si la presión de equilibrio es menor que la del punto triple, al calentar un sólido este sublima sin pasar por el estado líquido. La pendiente de (O-C) es siempre positiva ya que Δv y Δh_s , el calor de sublimación, también lo son:

$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta h_s}{T \Delta v_S} \quad \begin{array}{l} 1.1 \\ 6 \end{array}$$

Si el vapor se considera como gas ideal y se desprecia v_S

$$\frac{dP}{dT} = P \frac{\Delta h_s}{RT^2} \quad \begin{array}{l} 1.1 \\ 7 \end{array}$$

El límite inferior C es, en principio, el cero absoluto.

En el punto triple, las tres fases en equilibrio tienen igual T y P, por lo cual:

$$(h_V - h_S) = (h_V - h_L) + (h_L - h_S)$$

o

$$\Delta h_S = \Delta h_V + \Delta h_f \quad \begin{array}{l} 1.1 \\ 8 \end{array}$$

de aquí,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S > \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

En la ecuación de Clausius – Clapeyron (1.16) se considera Δh_V constante, en un pequeño intervalo de temperatura:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta h_V}{RT^2} dT$$

$$\ln P = -\frac{\Delta h_V}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad \begin{matrix} 1.1 \\ 9 \end{matrix}$$

En base a esta ecuación de uso restringido se han obtenido otras relaciones empíricas, conocida como ecuación de Antoine:

$$\ln P = -\frac{A}{t+B} + C \quad \begin{matrix} 1.2 \\ 0 \end{matrix}$$

en que A, B y C son parámetros propios de cada sustancia.

Una relación más precisa se obtiene considerando Δh_V en función de T.

Como,

$$\begin{aligned} \Delta h_V &= h_V - h_L \\ \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P &= C_p = a + bT + cT^2 + \dots \\ d\Delta h_V &= (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \dots) dT \end{aligned}$$

Así,

$$\Delta h_V = \Delta h_V^\circ + \Delta a \cdot T + \frac{\Delta b \cdot T^2}{2} + \frac{\Delta c \cdot T^3}{3} + \dots \quad \begin{matrix} 1.2 \\ 1 \end{matrix}$$

luego,

$$\ln P = -\frac{A}{T} + C + B \ln T + DT + ET^2 + \dots \quad \begin{matrix} 1.2 \\ 2 \end{matrix}$$

en que A, B, C,.... son parámetros empíricos.

Una correlación empírica bastante exacta es:

$$\log P_r = A \cdot \frac{(1-T_r)}{T_r} - 10^{-8,68(T_r-b)} \quad \begin{matrix} 1.2 \\ 3 \end{matrix}$$

basada en las propiedades reducidas $P_r = P/P_c$, $T_r = T/T_c$ y $Z_c = P_c v_c / RT_c$, siendo P_c , T_c y v_c correspondientes al punto crítico.

$$A = 16,25 - 73,85 \cdot Z_c + 90 \cdot Z_c^2 \quad \begin{matrix} 1.2 \\ 4 \end{matrix}$$

$$b = 1,8 - 6,2 \cdot Z_C$$

1.2
5

Mediante estas relaciones, Hougen, Watson y Ragatz construyeron tablas de P_r versus T_r para valores de Z_c desde 0,23 a 0,29.

1.1.3. Diagrama Temperatura-Entropía

Es uno de los diagramas más usados en la práctica, en particular para estudiar los ciclos de potencia y de refrigeración, en compresión, expansión y licuación de gases, etc.

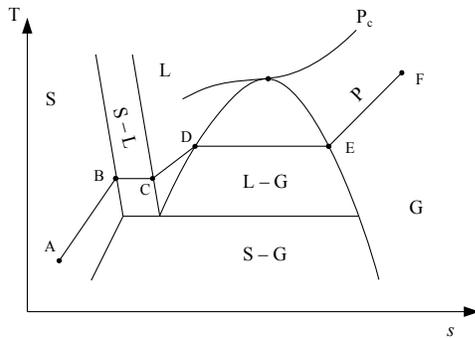


Figura 1.5. Diagrama temperatura-entropía

Curvas Paramétricas

a) Isobáricas

Su pendiente es:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P = \frac{T}{C_p} > 0$$

1.2
6

En las regiones de dos fases estas curvas son horizontales y en el punto crítico, la isobara crítica presenta una inflexión.

En la isóbara (A-F), el segmento (A-B) representa el calentamiento de un sólido hasta su punto de fusión, BC el proceso de fusión, CD el calentamiento del líquido hasta su punto de ebullición, DE, la vaporización y EF el sobrecalentamiento del vapor saturado.

b) *Isocóricas*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V = \frac{T}{C_V} > \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_P \quad \text{pues } C_P > C_V \quad \begin{array}{l} 1.2 \\ 7 \end{array}$$

Estas curvas son similares a las isobaras excepto en las regiones de dos fases.

c) *Isentálpicas*

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_h = \frac{T}{C_P} \cdot (1 - \alpha T) \leq 0 \quad \begin{array}{l} 1.2 \\ 8 \end{array}$$

Como $\alpha \geq 1/T$; $\alpha = 1/T$ para gases ideales, las líneas isentálpicas a bajas presiones tienden a ser horizontales (h independiente de P).

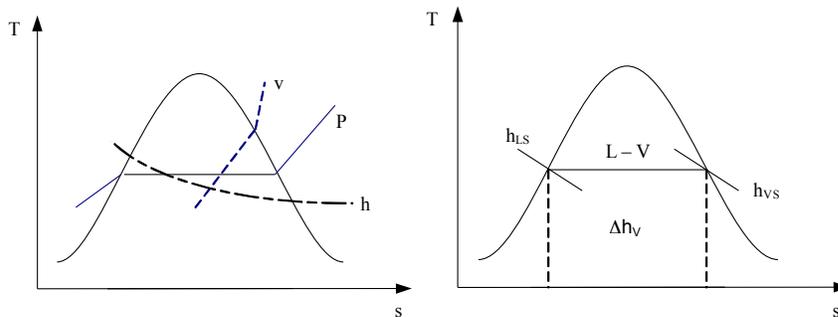


Figura 1.6. Diagrama temperatura-entropía

Como $\int Tds = q_{\text{rev}}$, el área bajo la curva representa el calor transferido reversiblemente. Por ejemplo, el área bajo la línea de equilibrio líquido-vapor corresponde al calor de vaporización. Como estas líneas se van acortando cuando crece T, Δh_v disminuye haciéndose cero en el punto crítico, donde $h_{VS} = h_{LS}$.

Para construir estos diagramas (o tablas) debe escogerse un estado de referencia en el cual se fija h y s al valor cero. Por ejemplo, para el agua se elige el estado líquido en equilibrio con sus vapores a 0°C.

1.1.4. Diagrama Presión-Entalpía

Es muy utilizado en refrigeración. La presión conviene representarla en una escala logarítmica

para ampliar el intervalo de P.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_s = \frac{1}{v} > 0 \tag{1.29}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_T = \frac{1}{v(1-\alpha T)} \leq 0 \tag{1.30}$$

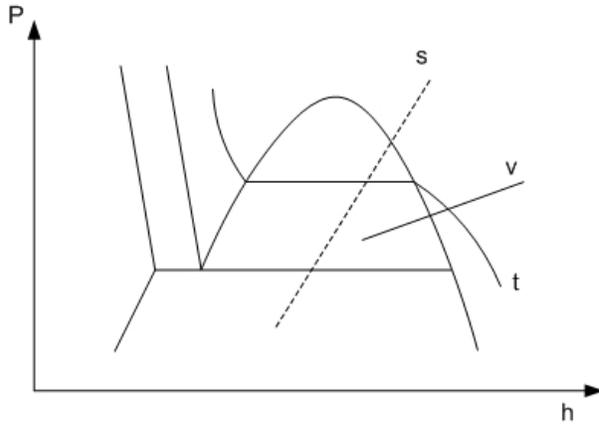


Figura 1.7. Diagrama presión-entalpía

1.1.5. Diagrama Entalpía-Entropía o de Mollier

Tiene gran utilidad para el análisis energético de ciclos de potencia debido a que se puede leer directamente h y s.

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P = T > 0 \tag{1.31}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T = T - \frac{1}{\alpha} \geq 0 \tag{1.32}$$

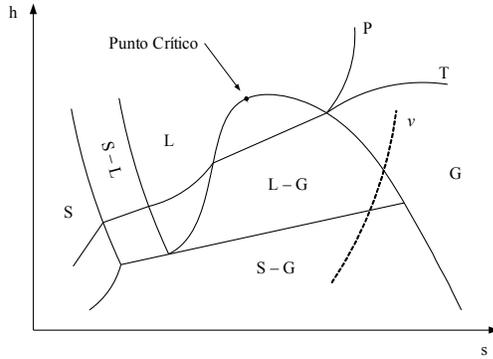


Figura 1.8. Diagrama entalpía-entropía

En las regiones de dos fases, puesto que P y T permanecen constantes, las líneas de enlace son rectas y su pendiente crece al aumentar T.

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_V = T + \frac{v \cdot T \cdot \alpha}{C_V \cdot \beta} > 0$$

Así,

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_V > \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P > \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_T \quad \begin{array}{l} 1.3 \\ 3 \end{array}$$

1.2. TABLAS DE PROPIEDADES TERMODINAMICAS

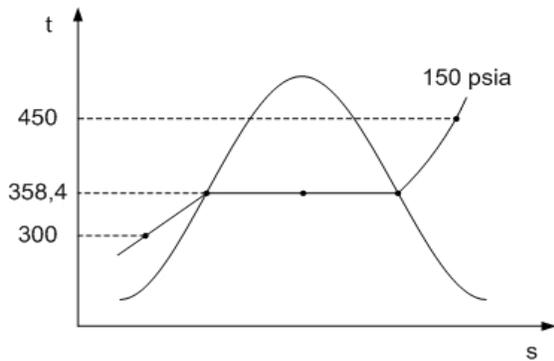
Este método de presentar datos experimentales permite leer con más facilidad y exactitud, aunque sea necesario interpolar, que el método gráfico. Además, no tiene limitaciones en el número de variables a usar. Un ejemplo típico son las ya conocidas tablas de vapor de agua para el estado saturado y sobrecalentado.

Se mencionó anteriormente que si los intervalos de las variables son pequeños es posible hacer interpolaciones lineales usando dos pares de datos consecutivos (y_0, x_0) e (y_1, x_1) .

1.2.1. Ejemplos de Interpolaciones lineares

a) Dado $P = 150$ psia y $t = 450^\circ\text{F}$, determinar h del vapor. Si t es mayor que la temperatura de saturación correspondiente a P, se trata de vapor sobrecalentado; si es igual, corresponde a vapor o líquido saturado o bien una mezcla de ambas fases; y si es menor se trata de líquido

subenfriado. En este caso $T_s = 358,4$ °F por lo que debe usarse la tabla de vapor sobrecalentado.



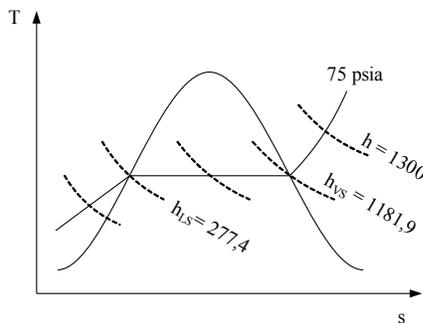
	T	440	500	460
P				
150	h	1.240,0	x	1.252,9

A P = 140 psia:

$$\frac{1.252,9 - 1.242,0}{460 - 440} = \frac{1.252,9 - h}{460 - 450}$$

$$h = 1.247,5 \text{ Btu / lb}$$

b) Dado P = 75 psia y h = 1.300 BTU/lb, determinar T y v del vapor. Si $h_{vS} < h$ es vapor sobrecalentado; si $h_{lS} > h$ es líquido subenfriado; y si h está comprendido entre h_{lS} y h_{vS} se trata de una mezcla. En este caso $h_s = 1.181,9$ BTU/lb correspondiente a P, por lo que es preciso usar la tabla de vapor sobrecalentado.



	T	520	x	540
P				
74	v	7,768		7,936
	h	1.291,5		1.301,4
75	v	x	x	x
	h	x	1.300	x
76	v	7,560		7,724
	h	1.291,1		1.301,2

A P = 75 psia y T = 520 °F:

$$\frac{1.291,1 - 1.291,5}{76 - 74} = \frac{1.291,1 - h}{76 - 75}$$

$$h = 1.291,3 \text{ Btu / lb}$$

$$\frac{7,560 - 7,768}{76 - 74} = \frac{7,560 - v}{76 - 75}$$

$$v = 7,664 \text{ ft}^3 / \text{lb}$$

A $P = 75$ psia y $T = 540$ °F:

$$\frac{1.301,2 - 1.301,4}{76 - 74} = \frac{1.301,2 - h}{76 - 75}$$

$$h = 1.301,3 \text{ Btu} / \text{lb}$$

$$\frac{7,724 - 7,936}{76 - 74} = \frac{7,724 - v}{76 - 75}$$

$$v = 7,830 \text{ ft}^3 / \text{lb}$$

A $P = 75$ psia y $h = 1.300$ Btu/lb:

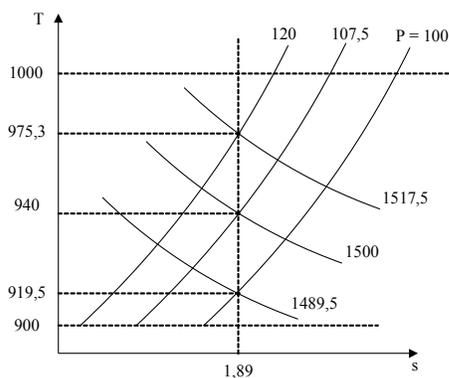
$$\frac{540 - 520}{1.301,3 - 1.291,3} = \frac{540 - T}{1.301,3 - 1.300}$$

$$T = 537,4 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$\frac{7,830 - 7,664}{1.301,3 - 1.291,3} = \frac{7,830 - v}{1.301,3 - 1.300}$$

$$v = 7,808 \text{ ft}^3 / \text{lb}$$

c) Dado $h = 1.500$ BTU/lb y $s = 1,89$ BTU/lb°F, determinar P y T del vapor. De la tabla de vapor saturado, no hay entalpías con valores próximos a 1.500 BTU/lb (llegan hasta 1.200 BTU/lb) por lo que se trata de vapor sobrecalentado.



De la tabla, T debe estar entre 900 y 1.000 °F y P entre 100 y 200 psia.

P	T	900	1.000	919,5	975,3	940,5
100	h	1.479,5	1.530,8	1.489,5	-	-
	s	1,8829	1,9193	1,89	-	-
120	h	1478,8	1530,2	-	1.517,5	-
	s	1,8625	1,8990	-	1,89	-
107,5	h	-	-	-	-	1.500
	s	-	-	-	-	1,89

A 100 psia:

$$\frac{1.000 - 900}{1,9193 - 1,8829} = \frac{1.000 - T}{1,9193 - 1,890}$$

$$T = 919,5^\circ F$$

$$\frac{1.530,8 - 1.479,5}{1.000 - 900} = \frac{1.530,8 - h}{1.000 - 919,5}$$

$$h = 1.489,5 \text{ Btu} / \text{lb}$$

A 120 psia:

$$\frac{1.000 - 900}{1,8990 - 1,8625} = \frac{1.000 - T}{1,8990 - 1,890}$$

$$T = 975,3^\circ F$$

$$\frac{1.530,2 - 1.478,8}{1.000 - 900} = \frac{1.530,2 - h}{1.000 - 975,3}$$

$$h = 1.517,5 \text{ Btu} / \text{lb}$$

A s = 1,890 BTU/lb°F:

$$\frac{975,3 - 919,5}{1.517,5 - 1.489,5} = \frac{975,3 - T}{1.517,5 - 1.500}$$

$$T = 490,5^\circ F$$

$$\frac{120 - 140}{1.517,5 - 1.489,5} = \frac{120 - P}{1.517,5 - 1.500}$$

$$P = 107,5 \text{ psia}$$

d) Dado $v = 3 \text{ ft}^3/\text{lb}$ y $x = 0,9$ determinar P y T.

Para $v_{VS} = 3,015 \text{ ft}^3/\text{lb}$, $P = 150 \text{ psia}$, luego P debe ser menor que 150 psia ya que:

$$v = xv_{VS} + (1-x) \cdot v_{LS}$$

Se suponen valores de P , con $x = 0,9$ se calcula v y se compara con el valor real de $3 \text{ ft}^3/\text{lb}$.

P	v_{LS}	v_{VS}	v	T
150	0,01809	3,015	$2,7 < 3$	358,4
140	0,01802	3,220	$2,8998 < 3$	353,0
130	0,01796	3,445	$3,113 > 3$	347,3
135,3	-	-	3,0	350,0

$$\frac{130 - 140}{3,1113 - 2,8998} = \frac{130 - P}{3,1113 - 3}$$

$$P = 135,3 \text{ psia}$$

$$\frac{130 - 140}{347,3 - 353,0} = \frac{130 - 135,3}{347,3 - T}$$

$$T = 350 \text{ }^\circ\text{F}$$

e) Dado $v = 3 \text{ ft}^3/\text{lb}$ y $h = 1.000 \text{ btu}/\text{lb}$, determinar P , T y x (si es vapor húmedo).

De la tabla de vapor saturado, se eligen valores de P , se calcula x y h comparándose con el valor conocido.

P	v_{VS}	v_{LS}	h_{VS}	h_{LS}	$x = \frac{v - v_{LS}}{v_{VS} - v_{LS}}$	$h = xh_{VS} + (1-x)h_{LS}$
14.7	26,8	0,0167	1.150,4	180,07	0,1114	288
100	4,432	0,01774	1.187,2	298,4	0,676	900
120	3,728	0,01789	1.190,4	312,4	0,804	1.018
117	-	-	-	-	0,784	1.000

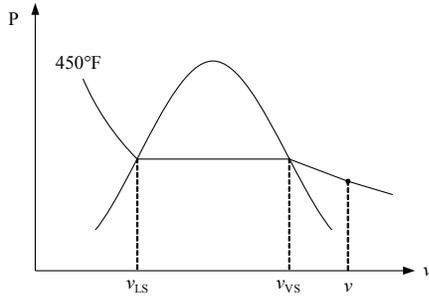
$$\frac{120 - 100}{120 - P} = \frac{1.018 - 900}{1.018 - 1.000} = \frac{0,804 - 0,676}{0,804 - x}$$

$$P = 117 \text{ psia} \quad x = 0,784 = 78,4\%$$

f) Dado $T = 450^\circ\text{F}$ y $v = 108 \text{ ft}^3/\text{lb}$, determinar P y h .

De la tabla de vapor, si $v > v_{VS}$ se trata de vapor sobrecalentado, si $v < v_{LS}$ es líquido subenfriado y

si v está entre v_{LS} y v_{VS} es una mezcla líquido-vapor. Así, para $T = 450^\circ\text{F}$, $v_{VS} = 51,6 \text{ ft}^3/\text{lb}$, por lo cual se debe usar la tabla de vapor sobrecalentado:



T	440°F	460°F	450°F
4 psia	v 133,84 h 1.259,9	136,83 1.269,3	135,34 1.264,6
5 psia	v 107,04 h 1.259,9	109,44 1.269,2	108,24 1.264,5
6 psia	v 89,18 h 1.259,7	91,17 1.269,1	90,18 1.264,4

El intervalo de presión que incluye a $v = 108 \text{ ft}^3/\text{lb}$ es 5-6 psia:

$$\frac{6 - 5}{90,18 - 108,24} = \frac{6 - P}{90,18 - 108,24}$$

$$P = 5,01 \text{ psia}$$

$$\frac{1.264,4 - 1.264,5}{6 - 5} = \frac{1.264,4 - h}{6 - 5,01}$$

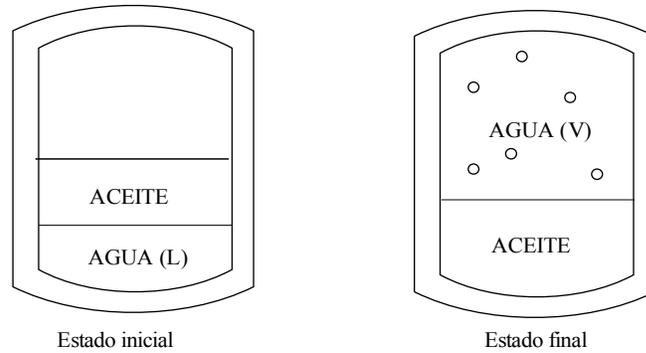
$$h = 1.264,5 \text{ Btu / lb}$$

1.3. EJEMPLO 1.1

Un estanque térmicamente aislado de 1.500 ft^3 de capacidad contiene 10.000 lb de aceite al estado líquido, a 800°F . Su presión de vapor es despreciable, su peso específico de $0,7$ y su calor específico de $0,6 \text{ BTU/ lb }^\circ\text{F}$ se consideran constantes. Por accidente, 100 lb de agua a 70°F entran al estanque. Se supone que el aceite y el agua son inmiscibles.

¿Cuál será la presión y la temperatura en el estanque después que se alcance el equilibrio?

Solución:



Como se trata de un estanque cerrado el balance de energía se realiza con energía interna, ya que no hay energía de flujo ($P \cdot v$). Considerar que en el estado líquido $C_p \approx C_v$. Además, como la temperatura del aceite es muy alta se asume que el agua se vaporiza totalmente.

Balance de energía:

$$m_{H_2O} \cdot u_{H_2O,1} + m_{Ac} \cdot u_{Ac,1} = m_T \cdot u_T \quad (1)$$

En la idealidad se tiene:

$$u^* = C_v^* \cdot dT$$

Luego en (1) se tiene:

$$m_{H_2O} \cdot u_{H_2O,1} = m_{H_2O} C_v \cdot \Delta T \quad (2)$$

Asumiendo como la temperatura de referencia 77 °F, pues en el estado final se usarán los C_p^* de tablas de Apéndice C, los cuales están referidos a 77 °F.

Luego en (2),

$$m_{H_2O} C_v \Delta T = 100 \cdot 1 \cdot (70-77) = -700 \text{ BTU} \quad (3)$$

Ahora para el aceite, se tiene:

$$m_{Ac} \cdot C_v \cdot \Delta T = 10000 \cdot 0,6 \cdot (800 - 77) = 4,338 \cdot 10^6 \text{ BTU} \quad (4)$$

En estado final se obtiene:

$$m_T = 10000 + 100 = 10100 \text{ lb} \quad (5)$$

$$u_T = X_{Ac} \cdot C_{v,Ac} \cdot \Delta T + X_{H_2O} \int C_{v,H_2O} dT \quad (6)$$

Como:

$$X_{Ac} = \frac{10000}{10100} = 0,99 \quad X_{H_2O} = \frac{100}{10100} = 0,01$$

Luego en (6):

$$u_T = 0,99 \cdot 0,6 \cdot (T_2 - 77) + 0,01 \int C_p - R dT \quad (7)$$

$$429,44 = 0,99 \cdot 0,6 \cdot (T_2 - 77) + \frac{0,01}{18} \int_{77}^{T_2} 7,256 + 2,298 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,283 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 1,987 dT \quad (8)$$

Luego, resolviendo la integral y resolviendo para T_2 , se obtiene:

$$T_2 = 795,7^\circ F$$

Como se supone que el vapor se comporta como gas ideal, se tiene:

$$PV = nRT \quad (9)$$

Como es válida la ley de Dalton:

$$P = P_{H_2O} + P_{Ac} \quad y \quad P_{Ac} = 0$$

Además,

$$G.E = \frac{\rho_{Ac}}{\rho_{H_2O}} \quad (10)$$

Luego en (10), se tiene que la densidad del aceite es:

$$\rho_{Ac} = 0,7 \cdot 62,4 = 43,68 \text{ lb/ft}^3 \quad (11)$$

Entonces el volumen del aceite es:

$$V_{Ac} = \frac{m_{Ac}}{\rho_{Ac}} \quad (12)$$

$$V_{Ac} = \frac{10000}{43,68} = 228,94 \text{ ft}^3 \quad (13)$$

Ahora el volumen de vapor de agua:

$$V_{H_2O,2} = 1500 - 228,94 = 1271,06 \text{ ft}^3 \quad (14)$$

También se sabe que:

$$n_{H_2O} = \frac{100}{18} = 5,5 \text{ lbmol} \quad (15)$$

Luego, en (9) se obtiene la presión:

$$P = \frac{5,5 \cdot 0,7302 \cdot 1255,37}{1271,06} = 4,0 \text{ atm}$$

Usando tablas de vapor se tiene que:

$$P = 58,6 \text{ psia}$$

Por lo tanto el error al usar la ecuación de gases ideales es:

$$\xi = \frac{58,6 - 58,8}{58,6} \cdot 100 = 0,34\%$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

1.1 En una turbina se expanden adiabáticamente 5.000 lb/h de vapor desde 135 psia y 365°F hasta vapor húmedo cuyo título no sea inferior a 92%. La potencia obtenida es de 226 HP. Calcular la temperatura y presión final, además la eficiencia de la turbina. Considere que la eficiencia de expansión está definida como:

$$\eta_e = \frac{\text{Trabajo real}}{\text{Trabajo isentrópico}}$$

1.2 Un procedimiento para obtener vapor seco y de baja presión a partir de vapor húmedo a alta presión consiste en expandir el gas en forma isentálpica. Si la presión baja es de 10,3 psig y la presión alta es de 185,3 psig. Determinar el mínimo título de vapor a la presión alta que origina vapor seco con 10°F de recalentamiento. Calcular el cambio de entropía.

1.3 Una planta química dispone de vapor saturado a 400 psia pero debido a cambios en el proceso, vapor a esta presión tiene poco uso, sino que se requiere vapor a 150 psia. Para obtener tal vapor se propuso primero expandir, en una válvula, vapor de 400 psia pero un ingeniero de la planta sugirió otro sistema. El observó que la planta también disponía de vapor saturado a 40 psia y propuso que se comprimiera este vapor desde 40 hasta 150 psia, utilizando el trabajo que se obtendría por expansión del vapor de 400 hasta 150 psia. Posteriormente las dos corrientes se mezclan, calcular:

a) Las cantidades de vapor de 40 psia y 400 psia necesarios para tener vapor de 150 psia que entregue 10^6 BTU/h por condensación.

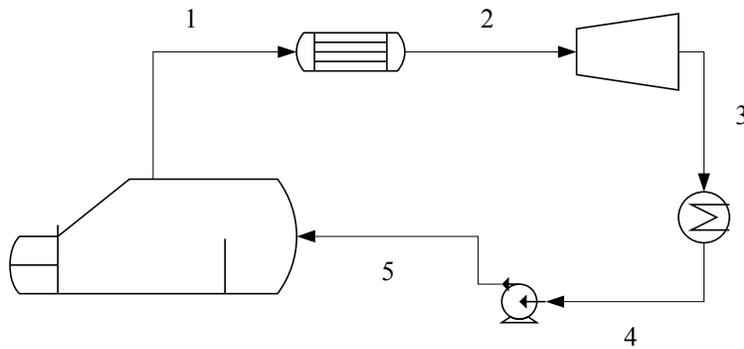
b) El título del vapor resultante de la mezcla, si el vapor es saturado, o el grado de sobrecalentado.

1.4 En una industria química se utiliza una planta de vapor para disponer de 5.000 lb/h de vapor a 80 psia, de 5000 lb/h de vapor a 1 at y de 2000 HP de potencia. La caldera trabaja a 180 psia. La potencia se obtiene de dos turbinas, una toma vapor sobrecalentado de la caldera a 600°F y lo descarga a 60 psia. En esta turbina se extrae vapor en un punto donde la presión es de 80 psia. El vapor de escape de ella se sobrecalienta hasta 600°F y se hace pasar por la segunda turbina donde se expande hasta 1 at. Este vapor de escape se utiliza en parte en la industria química (5.000 lb/h) y el resto va al condensador. Suponer que las turbinas tienen un rendimiento de 80%. El agua de reposición entra a 60°F. Calcular:

a) Flujo de agua que entra a la caldera en lb/h.

b) Calor que debe entregarse a la caldera y al sobrecalentador.

1.5 Se tiene el siguiente diagrama de una planta de vapor:



- 1 a 2 Evaporación de líquido saturado a vapor saturado a 395 psia.
- 2 a 3 Expansión isentrópica desde P_1 a $P_2 = 92$ psia.
- 3 a 4 Condensación hasta líquido saturado a P_2 .
- 4 a 5 Compresión isentrópica desde P_2 a P_1 .
- 5 a 1 Calentamiento a presión constante.

Dibujar el diagrama T-S y determinar para cada punto presión, temperatura y entalpía.

Si el calor entregado para calentar y evaporar el agua desde 5 a 2 es de 10^6 BTU/h, calcular el trabajo hecho por la turbina, consumido por la bomba y el calor de condensación a P_2 .

1.6 Vapor de escape de una turbina a 15 psia y 93% de título se usa para calentar el agua de alimentación de una caldera, desde 72°F hasta 210°F. Esta caldera genera vapor saturado a 165 psia que acciona la turbina desarrollando 850 HP. ¿Cuánto vapor de escape de la turbina se requiere para mezclarlo con el agua de alimentación y calentarla?

2. ECUACIONES DE ESTADO PARA SUSTANCIAS PURAS

Las ecuaciones de estado son relaciones analíticas entre las variables de estado presión, volumen, temperatura y composición. Algunas de ellas pueden justificarse teóricamente por métodos basados en la termodinámica estadística, pero la mayoría son de carácter empírico.

Elas permiten representar en forma condensada una gran cantidad de datos experimentales e interpolar y extrapolar datos conocidos. Además, son indispensables para predecir el valor de propiedades termodinámicas derivadas, como la entalpía, entropía, energía libre, energía interna, etc., cuando no se dispone de valores experimentales de ellas.

La complejidad de las ecuaciones de estado depende del intervalo de aplicación de las variables presión y temperatura, así como de la precisión requerida. Por ejemplo, para gases existen numerosas ecuaciones sencillas y precisas, en cambio es difícil encontrar ecuaciones aplicables a gases y líquidos

ECUACIÓN DE GAS IDEAL

Fue obtenida empíricamente, pero puede derivarse a partir de la teoría cinética de los gases, suponiendo que el volumen de las moléculas es despreciable respecto al volumen total y que no hay fuerzas de interacción molecular. La ecuación es:

$$PV = nRT \tag{2.1}$$

en que P es presión, V volumen, T temperatura, n número de moles y R la constante universal de los gases.

Esta ecuación puede utilizarse en gases que no presenten interacciones moleculares fuertes, a presiones bajas (hasta 10 atm) y temperaturas próximas a la ambiente o superiores. Además, sirve como base de comparación en el estudio de gases a altas presiones, cuyo comportamiento se desvía de la idealidad.

Cuando los gases se apartan de tales condiciones es necesario recurrir a ecuaciones de estado más complejas, las cuales pueden agruparse en ecuaciones viriales y del tipo van der Waals.

ECUACIÓN VIRIAL

Esta ecuación se basa en dos consideraciones empíricas, una de tipo general:

$$\lim_{P \rightarrow 0} Pv / RT = 1 \tag{2.2}$$

en que $v = V/n$

La otra consideración es que $Pv/RT = Z$ puede expandirse en una serie de potencias de $1/v$:

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad 2.3$$

Los parámetros B, C, D... son los segundos, terceros, cuartos,... coeficientes viriales; ellos son sólo dependientes de T y de la naturaleza del componente para gases puros, estando relacionados con el potencial intermolecular. Así el segundo coeficiente considera las desviaciones de la idealidad por interacción de dos moléculas, el tercero toma en cuenta interacciones entre tres moléculas, etc.

Se dispone de abundante información para evaluar B y C, lo que permite usar la ecuación virial hasta el tercer término, asegurándose su empleo hasta la mitad de la densidad crítica. Para densidades más altas, la ecuación debe truncarse en términos superiores, con el inconveniente que no dispone de medios para evaluar los coeficientes D y de orden superior. A densidades moderadas, situación común en gases y en sistemas líquido-vapor y sólido-vapor, la ecuación virial truncada en el tercer término es bastante útil.

Reescribiendo ecuación 2.3 como:

$$v \cdot \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) = B + \frac{C}{v} \quad 2.4$$

y representándola gráficamente, se obtiene B como la intersección en la ordenada y C como la pendiente cuando $1/v \rightarrow 0$.

Existen correlaciones para B bastante exactas para gases puros no polares, no así para gases polares, y en especial aquellos con tendencia a asociarse (enlace de H, por ejemplo). Estas correlaciones aparecen en el libro de Reid, Sherwood y Prausnitz: "Propiedades de gases y líquidos".

Pitzer y Curl han propuesto una relación aplicable a fluidos no polares y débilmente polares, sin asociación fuerte:

$$\frac{BP_C}{RT_C} = f^0\left(\frac{T}{T_C}\right) + w \cdot f^1\left(\frac{T}{T_C}\right) \quad 2.5$$

en que:

$$f^0 = 0,1445 - 0,3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1} - 0,1385 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-2} - 0,0121 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-3}$$

$$f^1 = 0,073 - 0,46 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1} - 0,5 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-2} - 0,097 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-3} - 0,0073 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-8}$$

Para gases polares se ha visto experimentalmente que:

$$\frac{B}{v_c} = 0,43 - 0,886 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-1} - 0,694 \left(\frac{T}{T_c} \right)^{-2} \quad 2.6$$

P_c y T_c son la presión y temperatura crítica y ω es el factor acéntrico, definido por:

$$\omega = -\log \left(\frac{P^s}{P_c} \right) - 1 \quad 2.7$$

Para fluidos simples (A, N, CH₄, etc.) $P^s/P_c = 0,1$ cuando $T/T_c = 0,7$; de donde $\omega = 0$.

Donde P^s es la presión de vapor cuando $T/T_c = 0,7$ y puede obtenerse de relaciones de tipo:

$$\ln P^s = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \quad 2.8$$

El tercer parámetro C puede calcularse con una correlación del tipo:

$$\frac{C}{v^2} = f \left(\frac{T}{T_c}, d \right) \quad 2.9$$

en que f es una función conocida y d es un parámetro característico para cada fluido.

De la ecuación virial general se han derivado otras ecuaciones del tipo virial truncada. Es el caso de la ecuación de Beattie-Bridgman:

$$z = 1 + \frac{B_0 - A_0/RT - C_0/T^3}{v} + \frac{aA_0/RT - bB_0 - cB_0/T^3}{v^2} + \frac{cbB_0/T^3}{v^3} \quad 2.10$$

Valores de los parámetros a, b, c, A₀, B₀, C₀ aparecen en el Perry (Chemical Engineering's Handbook) para 19 gases. Presenta desviaciones de 0,2% para densidades relativas (ρ/ρ_c) hasta 1, sin extrapolar a la región crítica.

Otro ejemplo es la ecuación de Benedict-Webb-Rubin, útil para hidrocarburos con densidades relativas hasta 2:

$$Z = 1 + \frac{B_0 - A_0/RT - C_0/RT^3}{v} + \frac{b - a/RT}{v^2} + \frac{a\alpha/RT}{v^3} + \frac{c \cdot (1 + \gamma/v^2)}{v^3 RT^3} e^{-\gamma/v^2} \quad 2.11$$

Valores de los parámetros aparecen en la literatura.

ECUACIÓN DE VAN DER WAALS

Esta ecuación corrige la correspondiente a gases ideales y constituye el primer intento de estudio de los gases reales.

La suposición de que el volumen molecular es despreciable respecto al volumen total es válida cuando las distancias entre las moléculas son grandes, condición que se presenta a bajas presiones. En realidad, en cada mol de gas hay un volumen ($v - b$) disponible para el libre desplazamiento de las moléculas, algo menor que el volumen total, v . El término b depende de la naturaleza del gas y está relacionado con el volumen molecular; por definición es siempre positivo. Así,

$$v_{ideal} = v_{real} - b \quad 2.12$$

Por otra parte, las fuerzas de interacción molecular se manifiestan como atracción cuando las moléculas están muy separadas y como repulsión si están muy próximas. Las fuerzas de atracción tienden a mantener juntas a las moléculas y reducen la presión a un valor menor que el correspondiente al comportamiento ideal. De la teoría cinética de los gases, se sabe que esta reducción es inversamente proporcional a v^2 , así:

$$P_{ideal} = P_{real} + \frac{a}{v^2} \quad 2.13$$

Siendo a un parámetro positivo, característico para cada gas.

Con estas dos correcciones, se llega a la ecuación de Van der Waals para un mol:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad 2.14$$

y para n moles,

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad 2.15$$

Cuando se representa la ecuación de van der Waals en la forma:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad 2.16$$

Sobre un diagrama $P - v$, se observa que para valores de v grandes puede despreciarse b y a/v^2 , a

cualquier temperatura, llegándose a las isothermas del gas ideal.

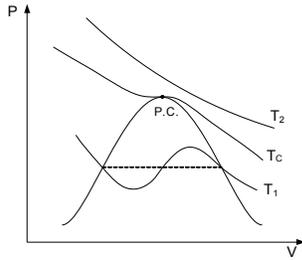


Figura 2.1. Diagrama P-v

A temperaturas altas puede despreciarse a/v^2 y también se tendrán curvas similares a las isothermas ideales (T_2). En la región de dos fases, las isothermas de van der Waals presentan un máximo y un mínimo (tres raíces diferentes para la ecuación cúbica en v), a diferencia de la real que es horizontal. A la temperatura crítica, la isoterma de van der Waals muestra una inflexión en el punto crítico, comportamiento similar a la isoterma real.

Utilizando la condición de inflexión es posible determinar los parámetros a y b , haciendo la primera y segunda derivada de P respecto de v iguales a cero en el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0$$

De aquí,

$$a = \frac{9RT_c v_c}{8} \quad \text{y} \quad \text{—}$$

Para expresar a y b en términos de P_c y T_c se recurre a la ecuación de van der Waals:

$$P_c = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2}$$

Así,

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} = 3P_c v_c^2$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad 2.18$$

Si se calcula el factor de compresibilidad crítico, $z_c = P_c v_c / RT_c$ mediante la ecuación de Van der Waals, se obtiene el valor de 0,375, que es muy superior al de la mayoría de los gases (el valor medio para muchos gases no polares es 0,27). Esto significa que la ecuación en estudio no es útil en las proximidades del punto crítico, a pesar de predecir su existencia. Por ello, hoy día tiene un interés más bien histórico y de análisis teórico y su uso está limitado al caso de v grande (P baja) a cualquier T y cuando T es alta pero alejada de la región de dos fases.

Se ha comprobado experimentalmente que a es dependiente de T y v y el volumen libre ($v-b$) sólo es válido a bajas presiones, no teniendo sentido físico a presiones altas. Por tal motivo se han hecho muchas modificaciones a la ecuación de van der Waals, variando su forma y el número de parámetros, como es el caso de la ecuación de Redlich-Kwong.

ECUACIÓN DE REDLICH-KWONG

Es una de las ecuaciones que más se utiliza en la actualidad. Ella conserva el volumen libre ($v-b$) pero introduce una dependencia de v y T en el parámetro a . Su forma es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2} \cdot v(v+b)} \quad 2.19$$

o escrita en forma virial:

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT^{3/2}(v+b)} \quad 2.20$$

Donde a y b tienen el mismo significado físico que los correspondientes a la ecuación de Van der Waals, son propias de cada gas y pueden determinarse usando datos experimentales. Puesto que la isoterma crítica de Redlich-Kwong también presenta una inflexión en el punto crítico, esta condición conduce a las relaciones para obtener los parámetros:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{a(2v_c-b)}{T_c^{1/2} v_c^2 (v_c-b)^2} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T_c} = -\frac{2RT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{2a}{T_c^{1/2}} \left(\frac{3v_c^2 + 3bv_c + b^2}{v_c^3 (v_c-b)^3}\right) = 0$$

Combinando estas relaciones con la ecuación de Redlich-Kwong aplicada en el punto crítico:

$$P_c = \frac{RT_c}{(v_c-b)} - \frac{a}{T_c^{1/2} v_c (v_c+b)} \quad 2.21$$

se llega a:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_C^{2.5}}{P_C} \quad \text{y} \quad b = \Omega_b \frac{RT_C}{P_C}$$

en que:

$$\Omega_a = 0,4278 \quad \text{y} \quad \Omega_b = 0,0867$$

Con estos valores de a y b se obtiene un $Z_C = 0,33$, el mismo para todos los gases y demasiado alto respecto al promedio de $0,27$. Por tal razón, Chiu y Prausnitz (IEC Fundamentals, 6, 492; 1967) recomiendan usar valores de Ω_a y Ω_b específicos para cada gas, obtenidos de datos en la región de T y P donde la ecuación se va a emplear. Los valores que aparecen en la tabla adjunta corresponden a un promedio obtenido con datos de líquido y vapor saturado. Así, esta ecuación puede utilizarse en un amplio intervalo de condiciones, desde la fase vapor hasta la fase líquida, incluyendo la zona crítica.

ECUACIÓN DE REDLICH-KWONG-SOAVE

Soave (Chem. Eng. Sc. 27, 1197, 1972) modificó la ecuación anterior, suponiendo que a es una función de T :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad 2.22$$

En que:

$$a(T) = \alpha(T) \cdot a(T_C) \quad 2.23$$

Siendo:

$$a(T_C) = 0,42748 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad 2.24$$

$$b = 0,0866404 \frac{RT_C}{P_C} \quad 2.25$$

$$\alpha(T) = 1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}} \right)^2 \quad 2.26$$

$$m = 0,47979 + 1,576 \omega - 0,1925 \omega^2 + 0,025 \omega^3 \quad 2.27$$

en que ω es el factor acéntrico. Esta ecuación es aplicable a compuestos polares o débilmente polares.

Una nueva versión de esta ecuación (Chem. Eng. Sc., 34, 225-229, 1979) propuesta por Soave es de aplicación mucho más amplia: compuestos no polares, polares y gases orgánicos, incluso sirve para el cálculo del equilibrio sólido-líquido. En ella:

$$a(T) = \alpha(T/T_C) \cdot a(T_C) \quad 2.28$$

Con:

$$\alpha(T/T_C) = 1 + \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \left(m + n \frac{T}{T_C}\right) \quad 2.29$$

Esta ecuación puede representar con gran exactitud las presiones de vapor obtenidas experimentalmente de compuestos puros y de todo tipo de compuestos en su punto triple o punto crítico.

Los parámetros m y n son característicos de cada compuesto, existiendo varios métodos para determinarlos. Cualquiera de ellos requiere de un proceso riguroso que implica una serie de cálculos y largas iteraciones. Ello se puede facilitar con el uso del computador, siendo esto otra ventaja de la ecuación.

ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON

La ecuación de Peng – Robinson fue desarrollada en 1976 para satisfacer las siguientes condiciones:

Los parámetros deben ser expresados en términos de las propiedades críticas y del factor acéntrico.

El modelo debe proveer razonables valores cerca del punto crítico especialmente para el cálculo del factor de compresibilidad y la densidad del líquido.

Las mezclas no deberán emplear más de un parámetro de interacción binaria, el que debería ser independiente de la temperatura, la presión y la composición.

La ecuación debe ser aplicable para obtener cualquier propiedad de todo fluido involucrado en el proceso de gas natural.

Normalmente la ecuación de Peng – Robinson (PR) muestra gran similitud con la ecuación de Soave, sin embargo la ecuación PR es más exacta en la predicción de densidades de líquidos, especialmente no polares. Su forma es:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad 2.30$$

Con:

$$\alpha(T) = \frac{0.45724R^2T_C^2}{P_C} [a(T)] \quad 2.31$$

$$a(T) = \left[1 + f(\omega) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_C}}\right)\right]^2 \quad 2.32$$

$$f(\omega) = 0,37464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2 \quad 2.33$$

$$b = \frac{0,0778RT_C}{P_C} \quad 2.34$$

Donde a es un parámetro que describe la atracción molecular; b es un parámetro que describe el volumen de exclusión y la repulsión molecular y Ω es el factor acéntrico.

ECUACIÓN GENERALIZADA DE ESTADO

Se ha verificado experimentalmente que cuando P tiende a cero:

$$Pv = RT$$

La forma de esta ecuación ha sugerido una relación más general para presiones medianas y altas:

$$Pv = zRT \quad 2.35$$

Conocida como ecuación generalizada de estado, en la cual, z , denominado factor de compresibilidad, es una medida de la desviación del comportamiento ideal y es una función de la naturaleza del gas, de P y T .

Dada la generalidad con que se definió z , no hay razón para excluir a líquidos y sólidos del rango de validez de la ecuación generalizada. De modo que si se dispusiera de una expresión adecuada para evaluar z , esta ecuación podría aplicarse a cualquier fase, con resultados muy exactos.

Se dijo que z depende de P , T y de la naturaleza del gas, por lo que sería necesario disponer de una correlación de z para cada gas. Sin embargo, es posible evitar esta dificultad si se considera válido el principio de los estados correspondientes, cuya demostración se muestra a continuación.

Si se reemplaza en la ecuación de van der Waals (o en cualquier ecuación de dos parámetros como por ejemplo la de Redlich-Kwong) las expresiones de a y b en términos de las propiedades críticas:

$$a = 3P_C v_C^2, \quad b = \frac{v_C}{3} \quad \text{y} \quad R = \frac{8P_C v_C}{3T_C}$$

Se obtiene:

$$\frac{P}{P_C} = \frac{8T/T_C}{3v/v_C - 1} - \frac{3}{(v/v_C)^2} \quad 2.36$$

y definiendo las variables reducidas,

$$P_r = \frac{P}{P_C}, \quad v_r = \frac{v}{v_C} \quad \text{y} \quad T_r = \frac{T}{T_C} \quad 2.37$$

$$P_r = \frac{8T_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{v_r^2} \quad 2.38$$

Esta ecuación, expresada en términos de variables reducidas, no contiene parámetros característicos para cada gas, por lo que es de uso universal. Así, cuando dos gases tienen iguales propiedades reducidas están en iguales estados correspondientes.

Multiplicando (2.38) por v_r/RT_r :

$$\frac{P_r v_t}{RT_r} = \frac{8v_r}{R(3v_r - 1)} - \frac{3}{RT_r v_r} \quad 2.39$$

Si se reemplaza en el término $P_r v_t/RT_r$ las variables reducidas se llega a:

$$\frac{Pv}{RT} \cdot \frac{RT_C}{P_C v_C} = \frac{8v_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{T_r v_r} \quad 2.40$$

o

$$\frac{z}{z_C} = \frac{8v_r}{3v_r - 1} - \frac{3}{T_r v_r} = f(v_r, T_r) \quad 2.41$$

Pero como para iguales v_r y T_r , se tendrá el mismo valor de P_r ,

$$\frac{z}{z_C} = f(P_r, T_r) \quad 2.42$$

Así, para dos gases A y B en estados correspondientes,

$$\left(\frac{z}{z_C} \right)_A = \left(\frac{z}{z_C} \right)_B \quad 2.43$$

Puesto que aproximadamente el 60% de los fluidos puros tienen z_C entre 0,26 y 0,28, de allí que es de gran interés disponer de datos para evaluar z a $z_C = 0,27$.

En tal caso,

$$z(T_r, P_r, z_C) = z_C \cdot \frac{z'(T_r, P_r, z_C = 0,27)}{0,27} \quad 2.44$$

Dado que el Principio de los Estados Correspondientes no es universal ya que las ecuaciones de estado con más de dos parámetros no lo cumplen, la relación entre z y z_C no es estrictamente lineal. Por esto, es preferible la relación propuesta por Hougen:

$$z = z' + D(z_C - 0,27) \quad 2.45$$

donde D es una función de P_r y T_r , debiendo usarse D_a para z_C mayor que 0,27 y D_b para el caso

contrario.

Lydersen, Greenkorn y Hougen reunieron datos P-v-T de 82 sustancias en estado gaseoso y líquido, construyendo tablas para z y la densidad reducida en función de P_r y T_r y del factor D . Las desviaciones de los valores tabulados van desde 0% en la región a bajas presiones, 2% a altas presiones y 2.5% en la región crítica. H, He y Ne no se ajustan bien a las correlaciones pero se pueden corregir usando las relaciones:

$$T_r = \frac{T}{T_c + 8} \quad \text{y} \quad \text{---} \quad 2.46$$

expresando T en K y P en atmósferas.

En la Tabla 6 del Apéndice B.2 (Tabla 47 del texto de Hougen-Watson-Ragatz, Vol. II) se presenta la presión reducida de saturación en función de la temperatura reducida de saturación (y viceversa) para cuatro valores medios de z_c :

Compuestos representativos	z_c	z_c medio
Agua	0,232	0,23
Acetona, esteres, alcoholes, NH ₃	0,24 - 0,26	0,25
60% de los compuestos (la mayoría de los hidrocarburos)	0,26 - 0,28	0,27
O ₂ , N ₂ , CO, H ₂ S, CH ₄ , C ₂ H ₆ , A, Ne	0,28 - 0,30	0,29

En la Tabla 6 se incluye el valor de z del líquido y vapor saturado para distintos z_c . Los datos de presión de vapor en función de T se obtuvieron de la ecuación:

$$\log P_{rs} = - \frac{A(1 - T_r)}{T_r} - 10^{-8,68(T_r - b)} \quad 2.47$$

Donde:

$$A = 16,25 - 73,85z_c + 90z_c^2 \quad \text{y} \quad b = 1,8 - 6,2z_c$$

Tabla 6: Propiedades termodinámicas para gases y líquidos saturados puros

T_{rs}	P_{rs} (vapor o líquido)				Z_s (vapor)				Z_s (líquido)			
	Agua Z_c 0,23	Z_c 0,25	Z_c 0,27	Z_c 0,29	Agua Z_c 0,23	Z_c 0,25	Z_c 0,27	Z_c 0,29	Agua Z_c 0,23	Z_c 0,25	Z_c 0,27	Z_c 0,29
0,5	0,0006	0,0002	0,0010	0,0038	0,996	0,999	0,998	0,996	0,0001	0,001	0,001	0,001
	T_{rs} (vapor o líquido)				Z_s (vapor)				Z_s (líquido)			

P_{rs}	Agua				Agua				Agua			
	Z_c 0,23	Z_c 0,25	Z_c 0,27	Z_c 0,29	Z_c 0,23	Z_c 0,25	Z_c 0,27	Z_c 0,29	Z_c 0,23	Z_c 0,25	Z_c 0,27	Z_c 0,29
0,05	0,707	0,072	0,690	0,549	0,921	0,937	0,942	0,944	0,0059	0,007	0,009	0,011

Además, la Tabla 6 muestra la densidad reducida v_c/v de líquidos puros en función de T_r y P_r para $z_c = 0,27$, ρ'_r . Para valores distintos, se usa el factor de corrección D_a y D_b que vienen en la misma tabla:

$$\rho_r = \rho'_r + D(z_c - 0,27)$$

Como existe inseguridad en ρ_c es recomendable obtenerla de un dato $\rho_1(T_1, P_1)$:

$$\rho_c = \frac{\rho_1(T_1, P_1)}{\rho_{r1}(T_{r1}, P_{r1})}$$

En la Tabla 7 aparecen valores de z en términos de P_r y T_r con $z_c = 0,27$ y valores de D_a y D_b para calcular z de fluidos con z_c distinto de 0,27.

Tabla 7: Factores de Compresibilidad de gases y líquidos puros, z .

T_{rs} Z_{vs} Z_{ls} T_r	Pr = 0,01			Pr = 0,05		
	Db	0,590 0,985 0,002	Da	Db	0,690 0,942 0,009	Da
		Z			Z	
0,50	0,01	0,002	0,01	0,05	0,009	0,07
0,60	0,20	0,990	0,02	0,05	0,008	0,07
0,70	0,07	0,992	0,02	0,33	0,943	0,35
0,80	0,01	0,993	0,02	0,13	0,960	0,18

Para valores intermedios de T_r y/o P_r , z' puede calcularse por interpolación lineal. La línea horizontal que separa valores de z' (0,002 y 0,990 a $P_r = 0,01$ y 0,008 y 0,943 a $P_r = 0,05$) indica la demarcación entre fase líquida y gas. Entre esos valores no puede interpolarse linealmente, sino que se deben usar los valores de la saturación; si T_r es menor que T_{rs} (a igual P_r) se trata de líquido saturado y si es mayor, vapor saturado.

El uso de estas tablas presenta grandes ventajas por su fácil manejo y porque permite obtener mejores resultados en la región crítica. Su limitación reside en que su aplicación no es analítica, lo

que dificulta el empleo de ellas en programas computacionales.

2.1.1. Factor acéntrico.

El factor de compresibilidad z puede expresarse también en función de T_r , P_r y el factor acéntrico, ω :

$$z = z^0 + \omega z' \quad 2.48$$

Donde z^0 es el factor de compresibilidad para un fluido simple (o sea, de moléculas esféricas) y z' corrige las desviaciones de z respecto a tales fluidos. Estos dos parámetros son funciones universales de T_r y P_r y se dan en forma de tablas (Thermodynamics, Lewis and Randall, p. 607, 1961). El término ω es el factor acéntrico ya definido como:

$$\omega = -\log P_r^s - 1$$

Siendo P_r^s la presión de vapor a $T_r^s = 0,7$, referida a la presión crítica.

Este método para calcular z da resultados más precisos para fluidos aproximadamente normales; en cambio el procedimiento que usa z_c proporciona mejores resultados con fluidos no normales (NH_3 , H_2O , CH_3OH , HCN , etc.).

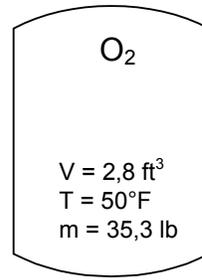
EJEMPLO 2.1

Un estanque para almacenar oxígeno tiene un volumen de 2,5 ft³ y se mantiene en un ambiente a 50 °F. Se ha definido como la máxima presión de trabajo (MPT), a la presión que tendrá el estanque, calculada como si fuera gas ideal, cuando se carga con 35,3 lb de oxígeno. A presiones superiores a ese límite se considera peligroso trabajar.

- ¿Cuál es la MPT, en psia?
- Ud. sospecha que en las condiciones de operación indicadas, la suposición de gas ideal no es correcta. Usando la ecuación de Redlich-Kwong-Soave. Calcule la máxima carga de oxígeno en el estanque a la MPT.
- ¿La suposición de gas ideal es una estimación conservativa respecto a la seguridad?
- Si el estanque se rompe antes que se cargue la cantidad de oxígeno calculado en b) y se supone que el estanque es capaz de soportar 4 veces la MPT, piense en al menos 5 posibles explicaciones a la falla ocurrida en el estanque.
- Repita al cálculo pedido en b) usando la ecuación generalizada de estado.

DATO:

$$\omega = 0,021$$

**Solución:**

Para gas ideal:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

$$P = \frac{(35,3/32) \cdot 10,73 \cdot (50 + 460)}{2,5} = 2.414,7 \text{ (psia)}$$

Para R-K-S:

$$P = \frac{n \cdot R \cdot T}{(V - n \cdot b)} - \frac{\alpha \cdot a \cdot n}{V(V + n \cdot b)}$$

$$a = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \quad b = 0,08664 \frac{R \cdot T_c}{P_c}$$

$$T_c = 154,4 \text{ K}$$

$$P_c = 49,7 \text{ atm}$$

Luego,

$$T_r = \frac{510/1,8}{154,4} = 1,8339$$

Entonces:

$$m = 0,5176 \quad \alpha = 1,064$$

$$a = \frac{0,42747 \cdot (10,73)^2 \cdot (154,4 \cdot 1,8)^2}{(49,7 \cdot 14,696)} = 5.204,6215$$

$$b = \frac{0,08664 \cdot 10,73 \cdot (154,4 \cdot 1,8)}{(49,7 \cdot 14,696)} = 0,3537$$

Resultando en la ecuación:

$$P = \frac{n \cdot 10,73 \cdot 510}{2,5 - 0,3537 \cdot n} - \frac{1,064 \cdot 5.204,6215 \cdot n^2}{2,5 \cdot (2,5 + 0,3537 \cdot n)} = 2414,7$$

Resolviendo para n:

$$n = 1,4284 \text{ lbmol}$$

Equivalente a:

$$m = 45,71 \text{ lb}$$

Con la ecuación de gases ideales la MPT es menor que la obtenida con Redlich-Kwong por lo tanto se puede concluir que el suponer GI es una medida de seguridad, para este caso, pues si en otra situación la masa obtenida con Redlich-Kwong hubiese sido menor que la que se piensa ingresar con gases ideales, se correría un gran peligro.

Cinco posibles explicaciones:

1. La estructura del estanque posee un orificio.
2. El estanque se encuentre a una temperatura superior a la esperada.
3. El cálculo de la carga fue realizado a condiciones diferentes a las del estanque.
4. Al ingresar el oxígeno al estanque, este posee una fracción de vapor.
5. La ecuación utilizada para realizar el cálculo no fue la adecuada.

Utilizando la ecuación generalizada:

$$P \cdot V = n \cdot z \cdot R \cdot T$$

Sabiendo que las propiedades reducidas son:

$$T_r = 1,839 \quad P_r = \frac{2.414,7}{(49,7 \cdot 14,696)} = 3,31$$

Entonces de tabla se tiene que:

$$z = 0,9261$$

Y n es:

$$n = \frac{2.414,7 \cdot 2,5}{10,73 \cdot 510 \cdot 0,9261} = 1,19$$

$$m = 38,08 \text{ lb}$$

EJEMPLO 2.2

243,4 ft³/h de vapor de agua a 520°F y 680 psi se van a comprimir isotérmicamente hasta que condense un 10% de la masa inicial. Calcular el error que se comete en la estimación del volumen final al usar:

- a) Ecuación generalizada

b) Ecuación de Redlich-Kwong

Solución:

De Tabla 3, para vapor sobrecalentado, a 520 °F y 680 psi, se obtiene:

$$v = 0,709 \text{ (ft}^3/\text{lb)}$$

Entonces,

$$m = \frac{234,4 \text{ (ft}^3/\text{h)}}{0,709 \text{ (ft}^3/\text{lb)}} = 343,3 \text{ (lb/h)}$$

De Tabla 1 a 520 °F, se obtiene:

$$P_2 = 812,4 \text{ psi}$$

$$v_{LS} = 0,0209 \text{ ft}^3/\text{lb}$$

$$v_{vS} = 0,5594 \text{ ft}^3/\text{lb}$$

El volumen final es:

$$V_2 = (0,9 \cdot 0,5594 + (1 - 0,9) \cdot 0,0209) \cdot 343,3$$

$$V_2 = 173,6 \text{ ft}^3/\text{h}$$

Ecuación Generalizada:

$$PV = ZnRT$$

De Tabla 5, para el agua se tiene:

$$T_C = 647,3 \text{ K}$$

$$P_C = 218,2 \text{ atm}$$

$$Z_C = 0,23$$

Para obtener el factor de compresibilidad de tablas, se calcula la temperatura y presión reducida:

$$T_r = \frac{(520 + 460)/1,8}{647,3} = 0,841$$

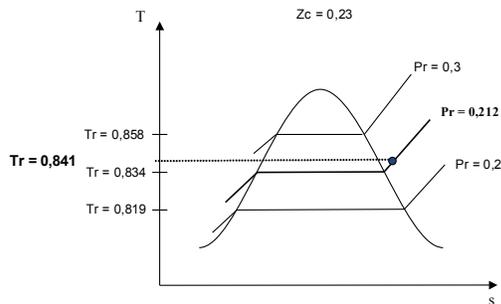
$$P_r = \frac{680/14,696}{218,2} = 0,212$$

De Tabla 7, para la temperatura y presión reducida antes calculada, se tiene:

	Pr = 0,20		Pr = 0,30	
T _{rs}		0,804		0,847
Z _{vs}		0,833		0,783
Z _{ls}		0,030		0,045

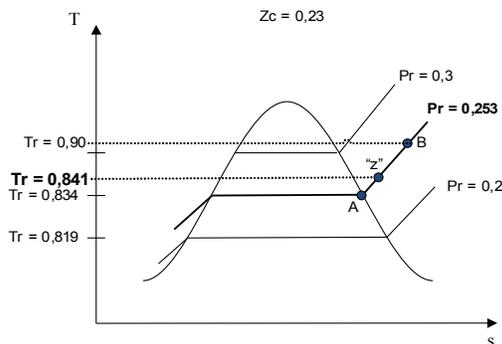
Tr	Db	Z	Da	Db	Z	Da
0,70	0,19	0,0304		0,29	0,0456	
0,80	0,18	0,0295		0,28	0,0441	
0,841						
0,90	0,28	0,890		0,44	0,825	

En la Tabla anterior se observa que los valores de temperatura y presión reducida se encuentran en la línea de cambio de fase, para ambos puntos de interpolación. Es recomendable realizar un diagrama T-S, en que se indicarán las T_{rs} para presiones reducidas 0,2 y 0,3; con $z_c=0,23$; estos valores se obtienen de la Tabla 6.



La interpolación para obtener el factor de compresibilidad, se puede realizar por diversos caminos, uno de ellos es obtener “z” fijando la presión e interpolando con la temperatura:

1. Interpolando para obtener “z”, fijando la presión:



$T_r = 0,9$ es un valor dado a criterio para interpolar.

Para el punto B, interpolar a $T_r = 0,9$ y $P_r = 0,212$ de Tabla 7, con $z_c = 0,27$:

$$z' = 0,882$$

$$D_b = 0,299$$

y para $z_c = 0,23$:

$$z = 0,882 + 0,299 \cdot (0,23 - 0,27) = 0,870$$

Para el punto A, interpolar a $T_r = 0,834$ de Tabla 6, z_{vs} (la interpolación se realiza directamente de $z_c = 0,23$), así:

$$z = 0,787$$

Luego, para "z":

$$z = \left(\frac{0,870 - 0,787}{0,9 - 0,834} \right) (0,841 - 0,834) + 0,787$$

$$z = 0,796$$

Reemplazando en ecuación generalizada:

$$680 \cdot 243,4 = 0,796 \cdot n \cdot 10,731 \cdot (520 + 460)$$

$$n = 19,77 \text{ (lbmol / h)}$$

$$m = 356 \text{ (lb / h)}$$

Para el estado final, a temperatura de saturación de 520°F ($T_r = 0,841$) y $x = 0,9$ de Tabla 6 ($z_c = 0,23$), se obtiene:

$$P_r^s = 0,258$$

$$z_{vs} = 0,845$$

$$z_{ls} = 0,018$$

Luego,

$$z = 0,9 \cdot 0,845 + (1 - 0,9) \cdot 0,018$$

$$z = 0,762$$

Reemplazando en ecuación generalizada:

$$(0,258 \cdot 218,2 \cdot 14,696) \cdot V = 0,762 \cdot 19,77 \cdot 10,731 \cdot (520 + 460)$$

$$V_2 = 191,5 \text{ (ft}^3 \text{ / h)}$$

% de Error al usar ecuación generalizada:

$$\%Error = \frac{191,5 - 173,6}{173,6} \cdot 100 = 10,3 \%$$

Ecuación Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2} \cdot v(v+b)}$$

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_C^{2.5}}{P_C} \quad \text{y} \quad b = \Omega_b \frac{RT_C}{P_C}$$

Cálculo de constantes a y b:

$$a = \frac{0,42748 \cdot 10,731^2 \cdot (647,3 \cdot 1,8)^{2.5}}{218,2 \cdot 14,696} = 711.357$$

$$b = 0,08664 \cdot \frac{10,731 \cdot (647,3 \cdot 1,8)}{218,2 \cdot 14,696} = 0,3379$$

Reemplazando en ecuación Redlich-Kwong, para el estado inicial:

$$680 = \frac{10,731 \cdot (520 + 460)}{(243,4/n) - 0,3379} - \frac{711.357}{(520 + 460)^{2.5} \cdot (243,4/n) \cdot ((243,4/n) + 0,3379)}$$

Obteniendo:

$$n = 15,402 \text{ (lbmol / h)}$$

Para el estado final, la presión de saturación se obtiene de la ecuación de Antoine (Tabla 17):

$$\ln P \text{ (atm)} = 70,43469 - \frac{7.362,6981}{544,4} + 0,006952 \cdot 544,4 - 9,00 \cdot \ln(544,4)$$

$$P = 54,48 \text{ (atm)} = 800,6 \text{ (psi)}$$

Reemplazando en ecuación Redlich-Kwong, para el estado final:

$$800,6 = \frac{10,731 \cdot (520 + 460)}{(V/n) - 0,3379} - \frac{711.357}{(520 + 460)^{2.5} \cdot (V/n) \cdot ((V/n) + 0,3379)}$$

Se obtiene:

$$V = 207,5 \text{ ft}^3 / \text{h}$$

$$V = 5,204 \text{ ft}^3 / \text{h}$$

El volumen para el estado final es:

$$V_2 = 0,9 \cdot 207,5 + (1 - 0,9) \cdot 5,2$$

$$V_2 = 181,87 \text{ (ft}^3 / \text{h)}$$

% de Error al usar ecuación Redlich-Kwong:

$$\%Error = \frac{181,87 - 173,6}{173,6} \cdot 100$$

$$\%Error = 4,8 \%$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 2.1 Determinar el error que se comete al calcular el volumen específico de agua a 1500 psia y 700°F, utilizando las siguientes ecuaciones de estado: gas ideal, van der Waals, generalizada, virial, Redlich - Kwong y Peng - Robinson.
- 2.2 Estimar la máxima presión a la cual la densidad de vapor a 130°F puede determinarse con la ecuación de gas ideal, generalizada y Peng - Robinson, con un error no superior al 3%.
- 2.3 Estimar el trabajo requerido para comprimir isotérmicamente 1 lbmol de propano en forma reversible y sin flujo, desde 1 atm hasta 84 at a 190°C. Usar ecuación generalizada y de Redlich - Kwong.
- 2.4 En un cilindro de 243.4 ft³, se va a comprimir isotérmicamente vapor de agua a 520°F y 228 psia hasta que condense un 10% de la masa de vapor inicial. Usando la ecuación generalizada, la ecuación de Redlich - Kwong y Peng - Robinson, calcular la presión y el volumen final. Comparar el resultado con datos experimentales.
- 2.5 En un recipiente cerrado que contiene inicialmente 50% de su volumen con nitrógeno líquido en equilibrio con sus vapores, en su punto de ebullición normal (-195,8°C a 1 at) en el recipiente. Calcular la presión que se alcanzaría si el sistema se calienta hasta 30°C. Usar la ecuación generalizada y la de Redlich - Kwong. Compare sus resultados con los datos experimentales del nitrógeno.
- 2.6 Calcular la presión que ejerce 1 kg de CO₂ en los estados que se indican en la tabla, usando las ecuaciones de estado virial, Redlich - Kwong y generalizada.

ESTADO	T, °C	v, lt/kg	P, at
1	-55	100	4
2	105	10	60
3	-4	30	15
4	35	2	80
5	-19	10	20 (título 50%)
6	-40	0,897	9,92

2.7 La Compañía de Gas "El tizado" bombea propano a una planta cercana de polipropileno, la "Química Malula". El medidor en esta planta indica que el gas entra a 12500 ft³/h a 5.7 at y 70°F. "Malula" paga \$US 0.26/ lb de propano. Una noche, el ingeniero de la planta de polipropileno, que en realidad es un espía de la Fábrica de Plásticos "Pésimos", maléficamente planea desviar gas por un conducto subterráneo a un camión de "Plásticos Pésimos". Para cubrir su operación, el ingeniero consigue un manómetro que está atorado en 5.7 at y lo instala en reemplazo del manómetro de la "Planta Malula". Ajusta el regulador de presión (una válvula) de manera que la presión real sea de 2.8 at; por medio de un teléfono celular indica a su socio (el chofer del camión) abrir la línea hacia el vehículo de modo que la lectura en el medidor de flujo de "Malula" indique 12500 ft³/h. Calcular el costo de la pérdida mensual (o más bien el robo), si la operación delictual se hace cada noche, durante 4 horas. Para sus cálculos use la ecuación de Redlich – Kwong - Soave y ecuación generalizada.

2.8 Para vapor de agua con título de 80% y 300°F, calcular el % de error respecto al valor experimental que aparece en las tablas de vapor, del volumen molar y de la presión. Usar ecuación generalizada, de Redlich - Kwong, Soave y Peng – Robinson. Analice las ventajas y desventajas de cada método de predicción.

2.9 Un estanque de 1 m³ de capacidad contiene metano a 6,91 at. Un 25% del estanque está ocupado por metano líquido. Calcular la temperatura final si por calentamiento la presión sube a 9,87 at. Utilice la ecuación de estado generalizada, de Redlich - Kwong, Soave y Peng – Robinson.

2.10 CO₂ a 643 psia y 196 °F se expande reversiblemente en un cilindro cerrado siguiendo la trayectoria $Pv^{1.5} = \text{cte}$. hasta una presión de 428 psia. Calcular el trabajo realizado y la temperatura final usando la ecuación de estado generalizada y de Redlich - Kwong.

2.11 Vapor de agua saturado a 250 psia, contenido en un estanque de 10 ft³, se enfría hasta que condense un 25%.. Calcular masa de vapor, presión y temperatura final, utilizando tablas de vapor, ecuación generalizada y de Redlich - Kwong. Para esta última ecuación usar la ecuación

para la presión de vapor:
$$\ln P_V^S(\text{at}) = 70,4347 - \frac{7362,698}{T(\text{K})} + 0,00695 \cdot T - 9 \cdot \ln T .$$

2.12 10 ft³ de vapor de agua a 32 psia y 300 °F se enfría hasta 200 °F, manteniendo la presión constante. Calcular el trabajo requerido, usando tablas de vapor, ecuación generalizada y de Redlich - Kwong.

3. PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE SUSTANCIAS PURAS

2.1. PROPIEDADES DE GASES IDEALES

El estudio de las propiedades de gases ideales se justifica en este capítulo porque permiten predecir las propiedades de gases y líquidos, usándolas como valores de referencia.

3.1.1. Energía Interna y Entalpía

De la experiencia de Joule, se demostró que la energía interna de un gas ideal, es solo función de la temperatura, y de la definición de entalpía molar:

$$h = u + Pv = u^*(T) + RT = h^*(T) \quad 3.1$$

y de C_v y C_p :

$$C_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{du^*}{dT} = C_v^*(T) \quad 3.2$$

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \frac{dh^*}{dT} = C_p^*(T) \quad 3.3$$

Así, para gases ideales, la entalpía y los calores específicos son sólo función de T.

Existen relaciones empíricas para C_p^* del tipo:

$$C_p^* = a + bT + cT^2 + \dots \quad 3.4$$

Derivando (3.1) para h^* respecto a T

$$C_p^* - C_v^* = R \quad 3.5$$

Relación que permite expresar C_v^* en términos de T. Sin embargo, a temperatura ambiente, se puede aproximar para gases monoatómicos que $C_v^* = 1,5 R$ y para gases diatómicos, $C_v^* = 2,5 R$.

También conviene definir:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad 3.6$$

Esta propiedad es muy utilizada en procesos adiabáticos. Puesto que C_p^* y C_v^* son funciones solo de T , γ^* depende también de ella, pero es una función menos dependiente de T por lo que generalmente se considera constante.

Los cambios de u y de h se obtienen de las relaciones:

$$u_2^* - u_1^* = \int C_v^* dT \quad \text{y} \quad h_2^* - h_1^* = \int C_p^* dT \quad 3.7$$

siempre que se conozca C_p^* y C_v^* en función de T . Para cálculos aproximados se usan valores medios definidos por:

$$\overline{C_p^*} = \frac{\int_1^2 C_p^*(T) dT}{(T_2 - T_1)} \quad 3.8$$

y así,

$$h_2^* - h_1^* = \overline{C_p^*} (T_2 - T_1) \quad 3.9$$

Valores de $\overline{C_p^*}$ para diversos gases vienen tabulados en la Tabla 14, Apéndice C.

3.1.2. Entropía

De la definición de entropía:

$$ds = \frac{dq}{T} \quad 3.10$$

y la ecuación del primer principio para sistemas cerrados en procesos reversibles

$$dq = du + Pdv = dh - vdP \quad 3.11$$

Para gases ideales se llega a:

$$ds^* = C_v^* \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad 3.12$$

$$ds^* = C_p^* \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad 3.13$$

$$ds^* = C_v^* \frac{dP}{P} + C_p^* \frac{dv}{v} \quad 3.14$$

Estas relaciones muestran que s^* es función de T y P (o v). El cambio de s^* se calcula con una de las tres ecuaciones anteriores, por ejemplo:

$$s_2^* - s_1^* = \int_1^2 C_p^* \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad 3.15$$

3.1.3. Energía Libre

Para una sustancia pura se define como la energía libre molar:

$$\mu = \frac{G}{n} = g \quad 3.16$$

Como:

$$dg = vdP - sdT = dg(P, T)$$

Para gases ideales,

$$d\mu^* = RT \frac{dP}{P} - s^* dT \quad 3.17$$

Integrando, a T constante:

$$\mu_T^*(T, P) = \mu_T^{*0}(T, P^0) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad 3.18$$

μ_T^* y μ_T^{*0} son los potenciales químicos de un gas ideal puro a T, P y a T, P^0 , respectivamente: P^0 es una presión de referencia, elegida arbitrariamente, por ejemplo 1 atmósfera.

De la ecuación:

$$dg = vdP - sdT$$

Se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = v \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -s \quad 3.19$$

2.2. PROCESOS CON GASES IDEALES

3.1.4. Isotérmicos

De la primera ley de la Termodinámica, a T constante y considerando gases ideales:

$$du^* = C_v^* dT = 0 = dq - dW$$

Luego,

$$q = W = \int P_e dv \quad 3.20$$

Si el proceso es reversible,

$$q = W = \int P dv = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad 3.21$$

3.1.5. Adiabáticos

Para sistemas cerrados en procesos adiabáticos con gases ideales:

$$du^* = C_v^* dT = -dW = -P_e dv$$

Si el proceso es reversible,

$$du^* = C_v^* dT = -P dv = -RT \frac{dv}{v} \quad 3.22$$

Ordenando términos e integrando,

$$-R \ln \frac{v_2}{v_1} = \int_1^2 C_v^* \frac{dT}{T}$$

y definiendo:

$$\bar{C}_v^{**} = \frac{\int C_v^* \frac{dT}{T}}{\int \frac{dT}{T}} \quad 3.23$$

Se llega a:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\frac{R}{\bar{C}_v^{**}}}$$

Pero,

$$\frac{R}{\bar{C}_v^{**}} = \frac{\bar{C}_p^{**} - \bar{C}_v^{**}}{\bar{C}_v^{**}} = \bar{\gamma} - 1 \quad 3.24$$

Así,

$$T_1 v_1^{\bar{\gamma}-1} = T_2 v_2^{\bar{\gamma}-1} \quad 3.25$$

Usando la ecuación de gases ideales.

$$\frac{P_1 v_1}{T_1} = \frac{P_2 v_2}{T_2}$$

Se obtiene,

$$P_1 v_1^\gamma = P_2 v_2^\gamma \quad 3.26$$

$$P_1 v_1^\gamma = P_2 v_2^\gamma \quad 3.27$$

El trabajo adiabático queda,

$$W^* = -\int C_v^* dT = \bar{C}_v^* (T_1 - T_2)$$

combinando con (3.24) y (3.27),

$$W^* = \frac{RT_1}{(\gamma - 1)} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{RT_1}{(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \quad 3.28$$

Para procesos con flujo, despreciando los términos energía cinética y potencial:

$$-W^* = \Delta H = \int C_p^* dT = \bar{C}_p^* (T_2 - T_1) \quad 3.29$$

pero,

$$\frac{\bar{C}_p^*}{\bar{C}_p^* - \bar{C}_v^*} = \frac{\bar{C}_p^*}{R} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \quad 3.30$$

$$W^* = \frac{\gamma RT_1}{(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \quad 3.31$$

3.1.6. Politrópicos

Se definen como aquellos procesos no adiabáticos ni isotérmicos. Para gases ideales se usa una relación empírica de forma similar a la isentrópica:

$$Pv^K = cte$$

Siendo K un parámetro característico del proceso y del gas, con valores comprendidos entre 1 (isotérmico) y γ (adiabático). Además, se define en estos procesos una capacidad calórica molar, como

$$C_K = \left(\frac{dq_{rev}}{dT} \right)_K \quad 3.32$$

De este modo, se mantienen todas las relaciones anteriores pero cambiando γ por K .

2.3. PROPIEDADES DE GASES REALES

Elas se estudian referidas a los valores de propiedades de gases ideales, utilizando una

ecuación de estado, en particular en este texto se eligió la ecuación generalizada.

3.1.7. Entalpía

En un proceso reversible con sólo trabajo de expansión:

$$du = Tds - Pd v$$

De la definición de entalpía se tiene que:

$$h = u + P \cdot v$$

y:

$$dh = du + Pd v + v dP$$

Así,

$$dh = Tds + v dP$$

Adicionalmente, de la ecuación

$$dg = v dP - s dT$$

se obtiene:

$$-\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

llegando a la relación termodinámica:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad 3.33$$

Por integración entre P del sistema y una presión próxima a cero (donde el gas se comporta idealmente) se tiene:

$$\left(h_0^* - h_p\right)_T = \int_0^P \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P - v \right] dP \quad 3.34$$

donde h_0^* es la entalpía del gas ideal y h_p del gas real, a la misma temperatura, T. Dado que h^* es independiente de P, así $h_0^* = h_p^*$

y de la ecuación generalizada, $Pv = zRT$

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{zRT}{P} + \frac{RT^2}{P}\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P \quad 3.35$$

Así,
$$h^*(T, P) - h(T, P) = \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P}$$

y en términos de variables reducidas,

$$\left[\left(\frac{h^* - h}{T_C} \right) = RT_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \right]_T \quad 3.36$$

Valores de $(h^* - h)/T_c$ se han calculado en función de T_r , P_r y z_c para gases y líquidos (Tabla 8, Apéndice B) y en la región líquido-vapor (Tabla 6, Apéndice B). Como una aplicación directa, las desviaciones de ambas fases permiten calcular el calor de vaporización:

$$\left(h^* - h \right)_{LS} - \left(h^* - h \right)_{VS} = \left(h_{VS} - h_{LS} \right)_T - \left(h_{VS}^* - h_{LS}^* \right)_T = \Delta h_V \quad 3.37$$

siendo $\left(h_{VS}^* - h_{LS}^* \right) = 0$ puesto que h^* solo depende de T .

La entalpía de un gas real a P y T puede calcularse como:

$$h(T, P) = h^*(T) - \left(h^* - h \right) \quad 3.38$$

y un cambio de entalpía por

$$\left(h_2 - h_1 \right) = \left(h^* - h \right)_1 - \left(h^* - h \right)_2 + \left(h_2^* - h_1^* \right) \quad 3.39$$

en que

$$\left(h_2^* - h_1^* \right) = \int_{T_1}^{T_2} C_{P}^* dT \quad 3.40$$

3.1.8. Entropía

De la relación:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad 3.41$$

Integrando entre 0 y P , a T constante,

$$\left[\left(s_P - s_0^* \right)_T = - \int_0^P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \right]_T \quad 3.42$$

Para un gas ideal,

$$\left[(s_P^* - s_0^*)_T = -R \int_0^P \frac{dP}{P} \right]_T \quad 3.43$$

Restando ambas ecuaciones,

$$s(P^*, T) - s(P, T) = - \int_0^P \left[R - P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] \frac{dP}{P} \quad 3.44$$

pero
$$P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = Rz + RT \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \quad 3.45$$

Así,
$$(s^* - s)_{T,P} = -R \int_0^P \left[(1-z) - T \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \right] \frac{dP}{P} \quad 3.46$$

y en condiciones reducidas,

$$(s^* - s)_{T,P} = -R \int_0^P \left[(1-z) - T_r \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \right] \frac{dP_r}{P_r} \quad 3.47$$

Valores de $(s^* - s)$ en términos de T_r , P_r y z_c para gases, líquidos y gas-líquido se dan en la Tabla 10, Apéndice B.

La entropía de la sustancia real a P y T es

$$s_{T,P} = s_{T,P}^* - (s^* - s)_{T,P} \quad 3.48$$

y el cambio de entropía,

$$(s_2 - s_1) = (s^* - s)_1 - (s^* - s)_2 + (s_2^* - s_1^*) \quad 3.49$$

en que:

$$(s_2^* - s_1^*) = \int_{T_1}^{T_2} C_P^* \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad 3.50$$

3.1.9. Energía Interna

De la definición de h

$$u = h - Pv = h - zRT \quad 3.51$$

y para gas ideal,

$$u^* = h^* - RT \quad 3.52$$

luego,

$$\left[\left(\frac{u^* - u}{T_C} \right) = \left(\frac{h^* - h}{T_C} \right) - (1 - z) RT_r \right]_T \quad 3.53$$

Valores de $(u^* - u)/T_C$ se dan en la Tabla 11, Apéndice B, en función de T_r, P_r y z_C .

3.1.10. Capacidades Calóricas

De las definiciones de C_p y C_v , aplicadas a gases reales e ideales, se tiene:

$$C_p^* - C_p = \left(\frac{\partial h^*}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad \text{y} \quad C_v^* - C_v = \left(\frac{\partial u^*}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

Así,

$$C_p^* - C_p = \frac{\partial (h^* - h) / T_C}{\partial T_r} \quad \text{y} \quad C_v^* - C_v = \frac{\partial (u^* - u) / T_C}{\partial T_r} \quad 3.54$$

En la Figura 145 del texto de los autores Hougen y Watson aparecen solo valores de $C_p^* - C_p$ en términos de T_r, P_r y $z_C = 0,27$.

3.1.11. Potencial Químico y Fugacidad

Para un gas ideal se vio que

$$\mu^*(T, P) = \mu^{*0}(T, P^0) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad 3.55$$

Esta forma funcional es particularmente conveniente, de allí que se buscara una relación similar para sustancias reales que permita estudiar sus propiedades, así como el equilibrio de fases y equilibrio químico. De este modo se definió la función fugacidad como

$$\mu(T, P) = \mu^0(T, P^0) + RT \ln \frac{f}{f^0} \quad 3.56$$

Ya que esta ecuación define una razón de fugacidades, es necesario especificar un estado de referencia y asignarle un valor arbitrario a f^0 . Así, para gases ideales,

$$\frac{f^*}{f^{*0}} = \frac{P}{P^\circ} \quad 3.57$$

Si se elige $f^{*0} = P^\circ$, entonces

$$f^* = P \quad 3.58$$

En gases reales f no es igual a P pero se cumple que

$$\lim_{P \rightarrow 0} f/P = 1 \quad 3.59$$

Por lo cual se escoge como estado de referencia el gas a presión muy baja en que

$$f^\circ = P^\circ \quad 3.60$$

y

$$\mu(T, P) = \mu^0(T, P) + RT \ln \frac{f}{P^\circ} \quad 3.61$$

3.1.12. Cálculo de Fugacidades

Se mostró que

$$d\mu_T = vdP = zRT \frac{dP}{P} = RT d \ln f \quad 3.62$$

Si en la última igualdad se resta $d \ln P$,

$$d \ln \left(\frac{f}{P} \right) = (z - 1) d \ln P \quad 3.63$$

Integrando entre 0 y P_r , a T constante,

$$\left(\ln \frac{f}{P} \right)_{T, P} = \left(\ln \frac{f}{P} \right)_{T, P^\circ} + \int_0^{P_r} (z - 1) \frac{dP_r}{P_r} \quad 3.64$$

donde

$$\left(\ln \frac{f}{P} \right)_{T, P^\circ} = 0 \quad \text{si } P^\circ \rightarrow 0$$

Valores de f/P (coeficiente de fugacidad) se han tabulado en función de T_r y P_r para $z_c = 0,27$, con factores de corrección D_a y D_b (Tabla 9, Apéndice B):

$$\log_{10} \left(\frac{f}{P} \right) = \log_{10} \left(\frac{f}{P} \right)' + D(z_c - 0,27) \quad 3.65$$

Si se usa una ecuación explícita en P, en la ecuación $RTd \ln f = v dP$ se cambia la variable P por v, así

$$RTd \ln f = v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T dv \quad 3.66$$

Restando

$$RTd \ln P = \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = zv \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T$$

Se llega a

$$RTd \ln \frac{f}{P} = (1 - z) v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T dv \quad 3.67$$

Integrando entre 0 y P, a T constante,

$$RT \ln \frac{f}{P} = \int_0^P (1 - z) v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T dv$$

Así por ejemplo, si se trata de la ecuación virial,

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots = \frac{Pv}{RT}$$

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{2B}{v} + \frac{1.5C}{v^2} + \dots - \ln z$$

3.1.13. Efecto de T y P en la Fugacidad

Derivando respecto a P, a T constante, la ecuación

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{f}{P^\circ}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu^\circ(T, P^\circ)}{\partial P} \right)_T + RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T - RT \left(\frac{\partial \ln P^\circ}{\partial P} \right)_T$$

pero $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v$

y como $P_0 = \text{constante}$, entonces $\left(\frac{\partial \mu^\circ}{\partial P} \right)_T = 0$ y $\left(\frac{\partial \ln P^\circ}{\partial P} \right)_T = 0$

$$\text{Así,} \quad \left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{v}{RT} = \frac{z}{P} \quad 3.68$$

Si se deriva respecto a T, a P constante,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \mu^\circ}{\partial T} \right)_P + RT \left(\frac{\partial \ln f / P^\circ}{\partial T} \right)_P + R \left(\ln \frac{f}{P^\circ} \right)_P$$

En este caso,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -s; \quad \left(\frac{\partial \mu^\circ}{\partial T} \right)_P = -s^\circ; \quad \left(\frac{\partial \ln P^\circ}{\partial T} \right)_P = 0$$

y

$$R \ln \frac{f}{P^\circ} = \frac{\mu - \mu^\circ}{T}$$

así,

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = -\frac{(s - s^\circ)T - (\mu - \mu^\circ)}{RT^2}$$

pero

$$(\mu - \mu^\circ) = (h - h^\circ) - T(s - s^\circ)$$

Finalmente,

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = -\frac{(h - h^\circ)}{RT^2} \quad 3.69$$

La construcción de diagramas termodinámicos, usando las relaciones vistas, puede estudiarse en el texto de Hougen y Watson.

2.4. EJEMPLO 3.1

En el almacenamiento de n-butano se dispone de un estanque cuyas dimensiones son: 3,8 m de diámetro y 3 m de altura, el cual se llena mediante una cañería. El hidrocarburo ingresa a ésta a 500 K y 28 atm. En el trayecto pierde $3,7 \cdot 10^9$ cal/h, llegando al estanque a 415 K y 8 atm. Para evitar la condensación de n-butano en el estanque se dispone un agitador de paleta a 3500 rpm, el cual se acciona con un torque de 5785 lbf·ft. El almacenamiento dura 12 seg y durante él se pierden $7,56 \cdot 10^9$ cal/h en el estanque.

- a) Fundamente cualitativamente si el compuesto n-butano condensa.

- b) Calcule la presión y temperatura final en el estanque por propiedades generalizadas. Justificar si condensa o no.
- c) Si el n-butano condensa, ¿qué medidas aplicaría?

Datos:

C_p del n-butano entre 415 - 500 K : $a = 3,844$ $c = -22,655 \cdot 10^{-6}$ $b = 73,35 \cdot 10^{-3}$

C_p hasta 415 K : 27 cal/gmolK

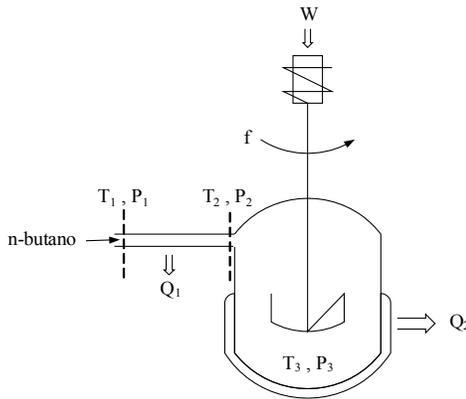
$W = \tau f \theta$ donde: W = trabajo, lbf · ft/s

τ = torque, lbf · ft

f = frecuencia, rps

θ = ángulo, 2π rad.

Solución:



(a) Se puede pensar en una condensación del n-butano al pasar de la cañería al estanque debido a la expansión espontánea que sufre este compuesto en esta expansión, por lo cual esa energía que libera al expandirse se trata de compensar en parte aplicando un trabajo.

(b) Para determinar el trabajo aplicado en el estanque se aplica la siguiente ecuación:

$$W = \tau \cdot f \cdot \theta \quad (1)$$

Luego aplicando (1), realizando el cambio de unidades correspondiente, se tiene:

$$W = 5785 \cdot \left(\frac{3500}{60} \right) \cdot 2\pi = 2,12 \cdot 10^6 \text{ lbf} \cdot \text{ft/seg} = 6,87 \cdot 10^5 \text{ cal/seg} \quad (2)$$

Ahora realizando un balance de energía entre el punto 1 y el punto 2:

$$w_1 \cdot h_1 = w_2 \cdot h_2 + Q_1 \quad (3)$$

Como se cumple que:

$$w_1 = w_2 \quad (4)$$

Entonces reemplazando (4) en (3), se llega a:

$$Q_1 = w \cdot (h_1 - h_2) \quad (5)$$

Como se sabe que:

$$(h_1 - h_2) = (h^* - h)_2 - (h^* - h)_1 + (h^*_1 - h^*_2) \quad (6)$$

Luego para el n-butano el término energético ideal es:

$$(h^*_1 - h^*_2) = \int_{415}^{500} 3,844 + 73,35 \cdot 10^{-3} \cdot T - 22,655 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 dT = 2774,92 \text{ cal/gmol} \quad (7)$$

Para calcular los otros términos de la ecuación (6) se necesitan las propiedades críticas del n-butano:

PROPIEDAD	T _c , K	P _c , atm	Z _c
n-butano	425,2	37,47	0,274

Entonces las propiedades reducidas de la sección 1 son:

$$\tau_1 = \frac{500}{425,2} = 1,176 \quad \pi_1 = \frac{28}{37,47} = 0,747$$

Las correcciones se calculan de la siguiente forma:

$$(h^* - h)_1 = T_c \left(\frac{h^* - h}{T_c} \right)' + D_a (Z_c - 0,27) \quad (8)$$

Mediante la Tabla 8 se obtiene:

$$(h^* - h)_1 = 425,2 \cdot [1,2982 + 11,15 \cdot (0,274 - 0,27)] = 533,03 \text{ cal/g mol} \quad (9)$$

Luego para la sección 2:

$$\tau_2 = \frac{415}{425,2} = 0,976 \quad \pi_2 = \frac{8}{37,47} = 0,2135$$

Utilizando nuevamente la Tabla 8, se obtiene:

$$(h^* - h)_2 = 425,2 \cdot (0,5543 + (-5,424) \{ 0,274 - 0,27 \}) = 226,48 \text{ cal/gmol} \quad (10)$$

Reemplazando (7), (9) y (10) en (6) se obtiene:

$$(h_1 - h_2) = 226,48 - 533,03 + 2774,92 = 2468,37 \text{ cal/gmol} \quad (11)$$

Luego el flujo de n-butano es:

$$w = \frac{Q_1}{(h_1 - h_2)} = \frac{3,7 \cdot 10^9}{2468,37} = 1,499 \cdot 10^6 \text{ gmol/h} = 416,38 \text{ gmol/seg} \quad (12)$$

Así, para los 12 seg considerados se tiene:

$$m = 416,38 \cdot 12 = 4996,55 \text{ gmol} \quad (13)$$

Aplicando un balance de energía entre el punto 2 y el punto 3:

$$m\Delta U = W - Q_2 \quad (14)$$

Considerando el estado estacionario:

$$4996,55 \cdot (U_3 - U_2) = 12 \cdot \left(6,871 \cdot 10^5 - \frac{7,56 \cdot 10^9}{3600} \right) \quad (15)$$

$$U_3 - U_2 = -3393,3 \text{ cal/gmol}$$

Como se sabe que:

$$U_2 = U^*_2 - (U^* - U)_2 \quad (16)$$

Además se tiene que:

$$U^*_2 = \int (C_p - R) dT = C_v \cdot \Delta T = (27 - 1,987) (415 - 298,15) = 2922,77 \text{ cal/gmo} \quad (17)$$

Aplicando (8) para la energía interna:

$$(U^* - U)_2 = 425,2 \{ 0,3818 + (-4,7024) \{ 0,274 - 0,27 \} \} = 154,35 \text{ cal/gmol} \quad (18)$$

Luego en (16), se tiene que la energía interna en el punto 2 es:

$$2922,77 - 154,35 = 2768,42 \text{ cal/gmol} \quad (19)$$

Ahora, en (15) se ve que:

$$U_3 = -3393,3 + 2768,42 = -624,88 \quad \text{cal/gmol} \quad (20)$$

Suponiendo que en el estado final el componente n-butano es un gas húmedo:

$$U_3 = U^*_3 - (U^* - U)_3$$

$$U_3 = \bar{C}_p \cdot \Delta T - T_c \left[X_3 \left(\frac{U^* - U}{T_c} \right)_{VS} + (1 - X_3) \left(\frac{U^* - U}{T_c} \right)_{LS} \right] \quad (21)$$

Considerando que C_p no se verá afectado por la humedad final en el estanque, entonces se llega a:

$$-\left(\frac{-624,88 + 8050,05 - 27 T_3}{425,2} \right) = X_3 \left(\frac{U^* - U}{T_c} \right)_{VS} + \left(\frac{U^* - U}{T_c} \right)_{LS} - X_3 \left(\frac{U^* - U}{T_c} \right)_{LS} \quad (22)$$

Reordenando la ecuación anterior se tiene que:

$$X_3 = \frac{6,34995 \cdot 10^{-2} \cdot T_3 - 17,4628 - \left(\frac{U^* - U}{T_c} \right)_{LS}}{\left(\frac{U^* - U}{T_c} \right)_{VS} - \left(\frac{U^* - U}{T_c} \right)_{LS}} \quad (23)$$

Por otro lado se sabe que la ecuación generalizada es:

$$\frac{P_3}{T_3} = Z_3 \cdot \left(\frac{n \cdot R}{V_3} \right) \quad (24)$$

Para aplicar la ecuación (24) se necesita calcular el volumen:

$$V_3 = \pi \cdot R \cdot h = \pi \cdot \left(\frac{3,8}{2} \right)^2 \cdot 3 = 34,02 \quad \text{m}^3 = 34,02 \cdot 10^3 \quad \text{lt} \quad (25)$$

Luego se tiene en (24) que:

$$\frac{P_3}{T_3} = Z_3 \cdot \left(\frac{4996,55 \cdot 0,08206}{34,02 \cdot 10^3} \right) = 1,205 \cdot 10^{-2} \cdot Z_3 \quad (26)$$

Como se está suponiendo gas húmedo, entonces:

$$Z_3 = X_3 \cdot Z_{VS} + (1 - X_3) \cdot Z_{LS} \quad (27)$$

Con:

$$\tau_3 = \frac{T_3}{425,2} = 0,976 \quad \pi_3 = \frac{P_3}{37,47} = 0,2135 \quad (28)$$

Ahora iterando con (23), (26), (27) y (28):

T_3	τ_3	π_3	P_3	Z_3	Z_{VS}	Z_{LS}	$X_3 (27)$	$\left(\frac{U^* - U}{T_c}\right)_{VS}$	$\left(\frac{U^* - U}{T_c}\right)_{LS}$	$X_3 (23)$
K	-	-	atm	-	-	-	-	Cal/gmol	Cal/gmol	-
308,0	0,724	0,088	3,29	0,886	0,912	0,014	0,9711	0,1755	9,8604	0,1982
301,0	0,708	0,075	2,83	0,779	0,919	0,012	0,8466	0,1839	10,6405	0,8597
301,5	0,709	0,076	2,86	0,787	0,918	0,012	0,8557	0,1833	10,5838	0,8559

De los resultados se concluye que el n-butano *condensa*.

c) Medidas para evitar la condensación:

- Aumentar la velocidad de rotación del agitador.
- Minimizar las pérdidas de calor en la cañería y el estanque, utilizando material aislante.
- Aumentar el diámetro de las aspas del agitador.

2.5. EJEMPLO 3.2

Vapor saturado a 250 psia contenido en un estanque de 10 ft³ se enfría hasta que condense un 25 %. Calcular:

- a) Masa de vapor, usando tablas de vapor, ecuación generalizada y de Redlich-Kwong.
- b) Presión y Temperatura final usando tablas de vapor y ecuación generalizada.
- c) Presión y Temperatura final usando ecuación de Redlich-Kwong. Para este caso utilizar la relación para la presión de vapor:

$$\ln P^S (\text{ mm Hg}) = 18,5848 - \frac{3.984,9228}{T(^{\circ}\text{C}) + 233,426}$$

- d) Calor extraído usando tablas de vapor y ecuación generalizada.

Datos:

$$T_C = 647,3 \text{ K} \quad P_C = 218,2 \text{ atm} \quad Z_C = 0,23$$

$$C_p^* = 8,177 \text{ BTU}/(\text{lbmol}\cdot^{\circ}\text{R})$$

$$a = 711.889,459 \left(\text{ft}^3 / \text{lbmol} \right)^2 \left(^{\circ}\text{R} \right)^{1/2} \text{ atm}$$

$$b = 0,338 \left(\text{ft}^3 / \text{lbmol} \right)$$

Solución:

Tablas de vapor:

$$P_1 = 250 \text{ psi}$$

$$T_1 = 401 \text{ }^\circ F$$

$$v_1 = 1,8438 \text{ (ft}^3 / \text{lb)}$$

$$u_1 = 1.115,8 \text{ (BTU / lb)}$$

Luego

$$m = \frac{10}{1,8438} = 5,4236 \text{ (lb)}$$

Entonces

$$n = \frac{5,4236}{18} = 0,3013 \text{ (lbmol)}$$

Para el estado final:

$$1,8438 = v_v \cdot 0,75 + v_l \cdot 0,25$$

Iterando:

P	V _L	V _V	V
200	0,01840	2,288	1,7206
190	0,01833	2,404	1,8076
180	0,01827	2,532	1,9036
186	0,01831	2,454	1,8451

Por lo tanto

$$P_2 = 186 \text{ psia}$$

$$T_2 = 375,8 \text{ }^\circ F$$

$$u_{v2} = 1112,9 \text{ BTU/lb}$$

$$u_{l2} = 348,29 \text{ BTU/lb}$$

Luego

$$\begin{aligned} u_2 &= 1.112,9 \cdot 0,75 + 348,29 \cdot 0,25 \\ &= 921,8 \text{ BTU/lb} \end{aligned}$$

Además se tiene que:

$$\begin{aligned}\Delta u &= Q = m \cdot (u_2 - u_1) \\ &= 5,4236 \cdot (921,8 - 1115,8) \\ &= - 1.052,2 \text{ BTU}\end{aligned}$$

Usando la ecuación Generalizada: $PV = nzRT$

$$P_{r1} = \frac{250}{14,7 \cdot 218,2} = 0,08 \quad T_{r1} = \frac{861}{1,8 \cdot 647,3} = 0,74$$

Interpolando:

P_r^s	T_r^s	z_1	$(u^* - u)/T_c$
0,05	0,707	0,921	0,351
0,10	0,758	0,886	0,610
0,08	0,738	0,900	0,506

$$n = \frac{250 \cdot 10}{0,9 \cdot 10,731 \cdot 861} = 0,301 \text{ lbmol}$$

$$m = 5,4180 \text{ lb}$$

En el estado final:

$$n_v = 0,301 \cdot 0,75 = 0,226 \text{ lbmol}$$

$$n_l = 0,301 \cdot 0,25 = 0,075 \text{ lbmol}$$

Luego

$$V = 10 = v_l \cdot 0,075 + v_v \cdot 0,226$$

$$10 = \frac{z_{lS}RT}{P} \cdot 0,075 + \frac{z_{vS}RT}{P} \cdot 0,226 = \frac{RT}{P} \cdot 0,075 \cdot \left(z_{lS} + \frac{0,226}{0,075} \cdot z_{vS} \right)$$

Entonces

$$\frac{T}{P}(z_{IS} + 3,013 \cdot z_{VS}) = \frac{10}{10,731 \cdot 0,075} = 12,425$$

$$\frac{T_r}{P_r}(z_{IS} + 3,013 \cdot z_{VS}) = \frac{12,425 \cdot 218,2 \cdot 14,7}{647,3 \cdot 1,8} = 34,205 = A$$

Iterando:

P_r^S	T_r^S	z_{VS}	z_{IS}	$\left(\frac{u^*-u}{T_C}\right)_{VS}$	$\left(\frac{u^*-u}{T_C}\right)_{IS}$	A
0,0454	0,700	0,929	0,00540	-	-	43,241
0,0902	0,750	0,889	0,01050	0,468	11,767	22,359
0,0500	0,707	0,921	0,00590	0,351	12,343	39,322
0,063	0,720	0,915	0,00713	0,386	12,154	34,205

Luego:

$$\frac{(u_2^* - u_2)}{T_C} = 0,386 \cdot 0,75 + 12,154 \cdot 0,25 = 3,328$$

$$P_2 = 0,063 \cdot 14,7 \cdot 218,2 = 202,1 \text{ psia}$$

$$T_2 = 0,72 \cdot 647,3 \cdot 1,8 - 460 = 378,9 \text{ } ^\circ F$$

Entonces:

$$\Delta u = q = (u_2^* - u_1^*) - \left[\frac{(u_2^* - u_2)}{T_C} - \frac{(u_1^* - u_1)}{T_C} \right] \cdot T_C$$

$$\begin{aligned} (u_2^* - u_1^*) &= C_V^* \cdot (T_2 - T_1) = (C_P^* - R)(T_2 - T_1) \\ &= (8,177 - 1,987)(378,9 - 401) = -136,49 \text{ BTU/lbmol} \end{aligned}$$

$$\Delta u = q = 0,301 \cdot [-136,49 - (3,328 - 0,506) \cdot 1,8 \cdot 647,3] = -1030,8 \text{ BTU}$$

Ecuación de Redlich-Kwong:

$$P = \left(\frac{nRT}{V - nb} \right) - \left(\frac{n^2 a}{T^{0,5} V(V + nb)} \right)$$

En el estado inicial

$$P = 250 = \left(\frac{n \cdot 10,731 \cdot 861}{10 - n \cdot 0,338} \right) - \left(\frac{n^2 \cdot 711,889,459}{861^{0,5} \cdot 10(10 + n \cdot 0,338)} \right)$$

$$A = 0,103 = \left(\frac{n \cdot 3,8083}{10 - n \cdot 0,338} \right) - \left(\frac{n^2}{(10 + n \cdot 0,338)} \right)$$

Resolviendo la ecuación anterior:

$$n = 0,2895 \text{ lbmol} \quad m = 5,211 \text{ lb}$$

En el estado final:

$$\frac{10}{0,2895} = 0,75 \cdot v_v + 0,25 \cdot v_l = 34,5423 = A$$

Esta ecuación se resuelve por iteración. Para ello se supone T y con ecuación de Antoine se calcula P, luego con P y T se calcula v mediante la ecuación de Redlich-Kwong.

Para T = 835,8°R, P = 186,3 psia

$$P = 186,3 = \frac{10,731 \cdot 835,8}{v - 0,338} - \frac{711.889,459}{835,8^{0,5} \cdot v \cdot (v + 0,338)}$$

$$v_1 = 45,626 \quad v_2 = 0,48111 \quad v_3 = 2,0352$$

Entonces:

$$A = 0,75 \cdot 45,626 + 0,25 \cdot 0,48111 = 34,34$$

Ahora si,

T = 835,2°R y P = 185 psia

$$185 = \frac{10,731 \cdot 835,2}{v - 0,338} - \frac{711.889,459}{835,2^{0,5} \cdot v \cdot (v + 0,338)}$$

$$v_1 = 45,93 \quad v_2 = 0,48083$$

$$A = 0,75 \cdot 45,93 + 0,25 \cdot 0,48083 = 34,57$$

La temperatura está entre 464 K y 464,3 K, mientras que la presión está entre 186,3 psia y 185 psia, decidiendo por:

$$T = 464,3 \text{ K} \quad P = 186,3 \text{ psia}$$

2.6. EJEMPLO 3.3

Se tienen 530 ft³/h de NH₃ a 160 psia y 245°F se va a enfriar hasta 95°F en un intercambiador de calor de flujo paralelo, usando agua como refrigerante que entra a 75 °F y sale a 90°F del equipo. Calcular el flujo de agua necesario. Usar para el NH₃ las ecuaciones de Redlich-Kwong y generalizada, además comparar los resultados obtenidos con valores de tablas.

Datos:

$$\text{NH}_3: \Omega_a = 0,42748 \quad \Omega_b = 0,08664$$

Solución:

Para el NH₃ se tiene:

Además:

T _C (K)	P _C (atm)	Z _C	Ω _A	Ω _B
405,5	111,3	0,243	0,42748	0,08664

Aplicando propiedades generalizadas:

$$P_{r_1} = \frac{160}{111,3 \cdot 14,696} = 0,098$$

$$T_{r_1} = \frac{391,5}{405,5} = 0,966$$

Ahora en Tabla 7:

T _R	P _R	0,05	0,098	0,1
0,96	0,978			0,958
0,966	0,9786		0,96	0,9589
0,98	0,98			0,961

También de Tabla 7:

$$D_b = 0,11$$

Por lo tanto:

$$z_1 = 0,96 + 0,11 \cdot (0,243 - 0,27) = 0,957$$

Luego,

$$w_{\text{NH}_3} = \frac{P_1 \cdot v_1}{z_1 \cdot R \cdot T_1} = \frac{160 \cdot 530}{0,957 \cdot 10,731 \cdot 704,7} = 11,718 \frac{\text{lbmol de NH}_3}{h}$$

Realizando el balance de energía al intercambiador de calor por el sector que circula amoníaco, se tiene:

$$Q_{cedido} = w_{NH_3} \cdot (h_1 - h_2)$$

$$h_2 - h_1 = h_2^* - h_1^* + \left[\left(\frac{h^* - h}{T_C} \right)_1 - \left(\frac{h^* - h}{T_C} \right)_2 \right] \cdot T_C$$

Entonces con:

$$c_p = 6,086 + 8,812 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,506 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$h_2^* - h_1^* = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = \int_{391,5}^{308,2} (6,086 + 8,812 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,506 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) dT$$

Luego, $h_2^* - h_1^* = -748,34 \text{ cal / gmol}$

El cálculo de $\left(\frac{h^* - h}{T_C} \right)_1$ a $P_{r_1} = 0,098$ y $T_{r_1} = 0,966$ se hace en Tabla 8.

T_R	P_R	0,05	0,098	0,1
0,96		0,1250		0,250
0,966		0,1235	0,242	0,247
0,98		0,1200		0,240

y $D_b = -1,53$

$$\left(\frac{h^* - h}{T_C} \right)_1 = 0,242 - 1,53 \cdot (0,243 - 0,27) = 0,283 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot K}$$

Para la condición (2), si se desprecia la caída de presión, se tiene:

$$P_{r_1} = P_{r_2}$$

$$T_{r_2} = \frac{308,2}{405,5} = 0,76$$

El cálculo de $\left(\frac{h^* - h}{T_C} \right)_2$ a $P_{r_1} = 0,098$ y $T_{r_1} = 0,76$ se hace en Tabla 8.

T_R	P_R	0,05	0,098	0,1
0,96		0,230		0,430
0,966		0,206	0,405	0,413
0,98		0,190		0,380

y

$$D_b = -4$$

$$\left(\frac{h^* - h}{T_C} \right)_2 = 0,405 - 4 \cdot (0,243 - 0,27) = 0,513 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Entonces

$$h_2 - h_1 = -841,61 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$Q_{cedido} = w_{\text{NH}_3} \cdot (h_1 - h_2) = 11,718 \cdot 841,61 \cdot 453,6 = 4,47 \cdot 10^6 \frac{\text{cal}}{\text{h}} = 17.751,9 \frac{\text{BTU}}{\text{h}}$$

Como se cumple que:

$$Q_{cedido} = Q_{absorbido} = w_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (C_P)_{\text{H}_2\text{O}} \cdot (T_1 - T_2)$$

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4,47 \cdot 10^6 (\text{cal/h})}{1 (\text{cal/g} \cdot \text{K}) \cdot (305,37 - 297) (\text{K}) \cdot 18 (\text{g/mol})} = 29.689,4 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 534 \frac{\text{Kg de H}_2\text{O}}{\text{h}}$$

Aplicando ecuación de Redlich-Kwong

$$a = \frac{\Omega_a \cdot R^2 \cdot T_C^{2,5}}{P_C} = \frac{0,42748 \cdot (10,731)^2 \cdot (729,9)^{2,5}}{1.635,66} = 433.173,19 \frac{\text{ft}^3 \cdot \text{psi} \cdot \text{R}^{1/2}}{\text{lbmol}}$$

$$b = \frac{\Omega_b \cdot R \cdot T_C}{P_C} = 0,08664 \cdot \frac{10,731 \cdot 729,9}{1635,66} = 0,415 \left(\frac{\text{ft}^3}{\text{lbmol}} \right)$$

Como la ecuación de Redlich-Kwong es:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{T^{1/2} \cdot v \cdot (v + b)}$$

Entonces:

$$160 = \frac{10,731 \cdot 704,67}{v - 0,415} - \frac{433.173,19}{704,67^{1/2} \cdot v \cdot (v + 0,415)}$$

Como de ecuación generalizada:

$$v = \frac{530}{11,718} = 45,23 \frac{\text{ft}^3}{\text{lbmol}}$$

La raíz de la ecuación de Redlich-Kwong a considerar es:

$$v = 45,474 \frac{\text{ft}^3}{\text{lbmol}}$$

luego

$$w_{\text{NH}_3} = \frac{530}{45,474} = 11,655 \frac{\text{lbmol de NH}_3}{\text{h}}$$

Utilizando la variación de entalpías:

$$h_1 - h_2 = h_1^* - h_2^* = 748,34 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

la cual fue calculada por ecuación de gases ideales.

El Q_{cedido} es:

$$\begin{aligned} Q_{cedido} &= w_{NH_3} \cdot (h_1 - h_2) = 11,655 \cdot 748,34 \cdot 453,6 = 3,956 \cdot 10^6 \frac{\text{cal}}{\text{h}} \\ &= 15.699,9 \frac{\text{BTU}}{\text{h}} \\ w_{H_2O} &= \frac{3,956 \cdot 10^6 (\text{cal} / \text{h})}{1 (\text{cal} / \text{g} - K)(305,37 - 297)(K) \cdot 18 (\text{g} / \text{mol})} = 26.257,8 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \\ &= 473 \frac{\text{Kg de } H_2O}{\text{h}} \end{aligned}$$

A partir de datos de Tabla 21 de NH_3 sobrecalentado se tiene:

$$v(P = 160 \text{ psia}; T = 245 \text{ }^\circ F) = 2,657 \frac{\text{ft}^3}{\text{lb}}$$

Realizando el respectivo cambio de unidades:

$$v = 2,657 \frac{\text{ft}^3}{\text{lb}} \cdot 17 \frac{\text{lb}}{\text{lbmol}} = 45,169 \frac{\text{ft}^3}{\text{lbmol}}$$

Por otra parte las entalpías resultan:

$$h_1 = h(160 \text{ psia}; 245 \text{ }^\circ F) = 784,65 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}}$$

$$h_2 = h(160 \text{ psia}; 95 \text{ }^\circ F) = 640,21 \frac{\text{BTU}}{\text{lb}}$$

Siendo la diferencia de entalpía:

$$h_1 - h_2 = (784,65 - 640,21) \frac{\text{BTU}}{\text{lb}} \cdot 17 \frac{\text{lb}}{\text{lbmol}} = 1.758,48 \frac{\text{BTU}}{\text{lbmol}}$$

Además el flujo de amoniaco es:

$$w_{NH_3} = \frac{530}{45,169} = 11,73 \frac{\text{lbmol de } NH_3}{\text{h}}$$

$$\begin{aligned} Q_{cedido} &= w_{NH_3} \cdot (h_1 - h_2) = 11,73 \cdot 1.758,48 = 20.626,97 \frac{BTU}{h} \\ &= 5,198 \cdot 10^6 \frac{cal}{h} \end{aligned}$$

Finalmente el flujo de agua es:

$$\begin{aligned} w_{H_2O} &= \frac{5,198 \cdot 10^6 (cal/h)}{1 (cal/g \cdot K) \cdot (305,37 - 297) (K) \cdot 18 (g/mol)} = 34.501,53 \frac{mol}{h} \\ &= 621 \frac{Kg \text{ de } H_2O}{h} \end{aligned}$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

- 3.1 En un intercambiador de calor 100 lb/h de vapor de agua a 100 psia y 700 °F se lleva hasta 150 °F y título de 80%. Usando propiedades generalizadas, obtener, el calor que es necesario extraer y la cantidad de agua de refrigeración, si ésta entra al intercambiador de calor a 50°F y sale a 100°F. Compare su resultado con el que se obtendría utilizando las tablas de vapor.
- 3.2 Para CH₄ a 122°F y 100 psia calcular los valores de u , h , s , g , y c_p por lbmol, referido al gas real a 32°F y 1 at. La entropía absoluta es 44.5 cal/gmol·K a 25°C y 1 at. En el estado de referencia del gas real a 32°F y 1 atm suponer u° y $h^\circ = 0$,
- 3.3 En un intercambiador de calor entra He a 50 K y 1 atm, saliendo a 290 K y 1 atm. En contracorriente entran 3 lbmol de N₂ a 300 K y 10 at. Calcular el flujo de He necesario para que condense 50 % del N₂.
- 3.4 Un depósito de 2 ft³ contiene O₂ a la temperatura de 40°F y 1500 psia. El depósito se traslada a otro lugar donde la temperatura es de 100°F. Calcular la nueva presión y el calor transferido al depósito.
- 3.5 a) Vapor de agua a 1000 psia y 700°F se expande hasta vapor a 150°F y 85% de título. Determinar Δv y Δh para el proceso, usando propiedades generalizadas. Obtenga el error con datos de tablas de vapor. b) Determinar la fugacidad de vapor a 280°F y 1 atm y a 280°F y 6000 psia. Explique cualitativamente (sin ecuaciones) lo que significa fugacidad.
- 3.6 CO₂ a 200 psig y 70°F se expande hasta 1 atm en forma reversible y adiabática a través de una turbina isentrópica y a través de una tobera. Determinar la temperatura final en cada caso.
- 3.7 ¿Qué temperatura debería tener una corriente de vapor de agua recalentado para que al mezclarse con 10 kg/min de agua a 150°C se obtenga una corriente de 40 kg/min de una mezcla líquido-vapor de título 70% a 43.64 atm ? Construya el diagrama T-s y P-v del proceso y utilice propiedades generalizadas. Suponer $c_p = 8.2$ cal/gmol·K.
- 3.8 Se comprime etileno en forma estacionaria y reversible de modo que $Pv^{1.5} = \text{cte}$. El gas entra a 15 psia y 90°F y sale a 1050 psia. Determinar la temperatura final, el trabajo de compresión, calor transferido, cambio de entalpía y de entropía.
- 3.9 100 lbmol/hr de vapor húmedo a 100 psia entra a un recipiente donde recibe 16.3 hp de trabajo y un flujo de calor desconocido. Si el flujo volumétrico de entrada es 3600 ft³/hr y el de salida de 5400 ft³/hr, a 800°F, calcular la presión final y el flujo de calor. Usar propiedades generalizadas.

4. PROPIEDADES DE MEZCLAS HOMOGÉNEAS

Las propiedades extensivas, (Y, n) de sustancias puras son directamente proporcionales a la masa del sistema:

$$Y(P, T, n) = n \cdot y(P, T) \quad 4.1$$

en que “ y ” es el valor de la propiedad intensiva.

En mezclas, tal relación no se cumple por lo que se define:

$$Y(P, T, n) = \sum n_i y_i(P, T) + \Delta Y \quad 4.2$$

Siendo Y la propiedad extensiva de la mezcla, y_i la propiedad intensiva del componente i puro y ΔY el cambio de la propiedad debido al proceso de mezcla a partir de los componentes puros, a P y T . En general esta cantidad solo puede obtenerse experimentalmente y no de relaciones termodinámicas.

Escribiendo la ecuación (4-2) por unidad de masa,

$$y(P, T, x) = \sum x_i y_i(P, T) + \Delta y \quad 4.3$$

Si “ y ” es la entalpía específica de la mezcla, entonces Δy corresponde al cambio de entalpía o calor de disolución transferido en el proceso de mezcla:

$$q_s = \Delta h_s = h - \sum x_i h_i \quad 4.4$$

donde x_i es la fracción de masa del componente i en la mezcla.

El calor de solución depende fuertemente de T y x_i y en menor grado de P . En la literatura aparecen datos de q_s generalmente a 25°C y 1 atm .

Las entalpías de mezclas binarias se pueden representar gráficamente en función de la composición y temperatura, a presión constante. Tales diagramas de entalpía-concentración son de gran utilidad para resolver balances de energía en destilación, absorción, cristalización, evaporación, etc.

En el diagrama de la figura, la escala de h_A da los valores de entalpía cuando $x_A = 1$ y la entalpía de una mezcla de composición x_A a una temperatura dada. Se elige $h_A^\circ = 0$ para una temperatura de referencia T_A° . Igual cosa ocurre con la escala de h_B . La curva de puntos de burbuja representa las propiedades de una mezcla líquida en equilibrio con sus vapores y la curva de rocío, las

propiedades del vapor.

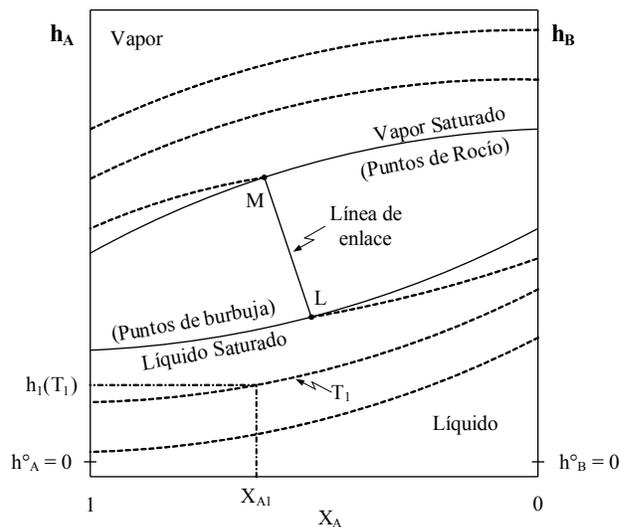


Figura 4.1. Diagrama Entalpía-Concentración

4.1. PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

El hecho que el proceso de mezcla origine cambios adicionales en la propiedad molar de una mezcla, “ y ”, indica que las propiedades de los componentes en la solución son diferentes a las que poseen si están puros. Siempre es posible expresar “ Y ” en término de los valores de la propiedad de cada componente en la mezcla:

$$\left(Y = \sum n_i \tilde{Y}_i \right)_{P,T} \quad 4.5$$

en que \tilde{Y} es la propiedad de i en la mezcla y se le conoce como propiedad molar parcial. Ella depende de la naturaleza de i , de P , T y la composición; en general debe determinarse experimentalmente.

Si se expresa el cambio de Y en función de los n_i , a P , T y $n_j \neq n_i$ constantes:

$$dY = \sum \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} dn_i \quad 4.6$$

Diferenciando (4.5)

$$dY = \sum n_i d\tilde{Y} + \sum \tilde{Y} dn_i \quad 4.7$$

y comparando estas ecuaciones,

$$\tilde{Y} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad 4.8$$

y

$$\left(\sum n_i d\tilde{Y} = 0 \right)_{P,T} \quad 4.9$$

La relación (4.8) es otra forma de definir la propiedad parcial y (4.9) Y se conoce como ecuación de Gibbs-Duhem.

Las relaciones entre propiedades parciales son análogas a las definidas entre propiedades totales, así

$$\begin{aligned} \tilde{G}_i &= \tilde{H}_i - T\tilde{S}_i \\ \tilde{H}_i &= \tilde{U}_i - P\tilde{V}_i \quad etc. \end{aligned}$$

4.1.1. Potencial Químico

Se define para i en una mezcla como

$$\mu_i = \tilde{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad 4.10$$

Así,

$$G = \sum n_i \mu_i \quad 4.11$$

y

$$\left(\sum n_i d\mu_i = 0 \right)_{P,T} \quad 4.12$$

Derivando μ_i respecto a P y luego a T se llega a

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial G}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial n_i} = \tilde{V}_i$$

Similarmente,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = -\tilde{S}_i$$

4.1.2. Fugacidad

La fugacidad de i en una mezcla se define por:

$$(d\mu_i = RTd \ln f_i)_T \quad 4.13$$

Ella depende de las mismas variables que $\mu_i : P, T, x_i$.

Integrando:

$$\mu_i(P, T, x_i) = \mu_i^\circ(P^\circ, x_i^\circ, T) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad 4.14$$

El estado de referencia se define a la temperatura del sistema, a una composición x_i° arbitraria (generalmente i puro, para el cual $x_i^\circ = 1$) y a una presión P° arbitraria o la del sistema.

Si $x_i^\circ = 1$ y $P^\circ = \text{cte.}$,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = \left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T} \right)_{P,n} + R \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} + RT \left(\frac{\partial \ln f_i / f_i^\circ}{\partial T} \right)_{P,n}$$

pero

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n} = -\tilde{S}_i, \quad \left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial T} \right)_{P,n} = -S_i^\circ$$

y

$$R \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = \left(\frac{\mu_i - \mu_i^\circ}{T} \right)$$

Así,

$$\left(\frac{\partial \ln f_i / f_i^\circ}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{(\mu_i - TS_i^\circ) - (\mu_i^\circ - TS_i^\circ)}{RT^2} = \frac{h_i^\circ - \tilde{H}_i}{RT^2} \quad 4.15$$

Además,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \mu_i^\circ}{\partial P} \right)_{T,n} + RT \left(\frac{\partial \ln f_i / f_i^\circ}{\partial P} \right)_{T,n}$$

pero,
$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \tilde{V}_i \quad \text{y} \quad \frac{\partial \mu_i^\circ(P^\circ, T)}{\partial P} = 0$$

Así,

$$\left(\frac{\partial \ln f_i / f_i^\circ}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\tilde{V}_i}{RT} \quad 4.16$$

Si $x_i^\circ = 1$ y $P^\circ = P$ (del sistema),

$$\left(\frac{\partial \ln f_i / f_i^\circ}{\partial T}\right)_{P,n} = \frac{h_i^\circ - \tilde{H}_i}{RT^2} \quad 4.17$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln f_i / f_i^\circ}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\tilde{V}_i - v_i^\circ}{RT} \quad 4.18$$

Pues

$$\left(\frac{\partial \mu_i^\circ(T, P)}{\partial P}\right)_{T,n} = v_i^\circ$$

Finalmente, de $\left(\sum n_i d\mu_i = 0\right)_{P,T}$, se obtiene

$$\left(\sum n_i d \ln f_i = 0\right)_{P,T} \quad 4.19$$

4.1.3. Actividad

Se define como:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad 4.20$$

La actividad depende de las mismas variables que f_i y del estado de referencia. Sus relaciones con P , T y n_i son las mismas que las de f_i (ec. 4.1-11 a 4.1-16).

4.1.4. Coeficiente de Actividad

Se define por

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^\circ x_i} \quad 4.21$$

x_i puede ser fracción molar, molalidad o molaridad. Depende γ_i de las mismas variables que a_i .

Como x_i es independiente de P y T,

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,n} = \frac{h_i^\circ - \tilde{H}_i}{RT^2} \quad 4.22$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \frac{\tilde{V}_i - v_i^\circ}{RT} \quad (P^\circ = cte) \quad 4.23$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,n} = \frac{\tilde{V}_i}{RT} \quad (P^\circ = cte) \quad 4.24$$

y

$$\left(\sum n_i d \ln \gamma_i = 0 \right)_{P,T} \quad 4.25$$

4.2. SOLUCIONES IDEALES

Se definen como aquellas en que los valores de los $\gamma_i = 1$ para todos los componentes y en todo el intervalo de composición, siempre que el estado de referencia sea i puro a P y T del sistema.

Aunque estas soluciones no existen, sirven de referencia para estudiar las soluciones reales. Ellas se apartan de la idealidad en la medida que γ_i se aleje de la unidad.

De la definición de γ_i ,

$$f_i / f_i^\circ = a_i = x_i \quad 4.26$$

Así,

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad 4.27$$

Multiplicando por x_i y sumando respecto a i ,

$$\sum x_i \mu_i - \sum x_i \mu_i^\circ = RT \sum x_i \ln x_i \quad 4.28$$

$\sum x_i \mu_i$ representa g de la solución, $\sum x_i \mu_i^\circ$ la energía libre de los componentes antes de mezclarlos, g° ; la diferencia $g - g^\circ$ corresponde al cambio que acompaña al proceso para formar

una solución ideal:

$$\left(g - g^\circ = \Delta g = RT \sum x_i \ln x_i < 0 \right)_{P,T} \quad 4.29$$

Derivando (4.29) respecto a T y luego a P, considerando que

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{P,n} = -s \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_{T,n} = v$$

Se llega a

$$\left(g - g^\circ = \Delta g = RT \sum x_i \ln x_i < 0 \right)_{P,T} \quad 4.30$$

y

$$\left(v - v^\circ = \Delta v = 0 \right)_{P,T} \quad 4.31$$

De las definiciones de u y h :

$$\left(\Delta h = \Delta g - T\Delta s = h - h^\circ = 0 \right)_{P,T} \quad 4.32$$

y

$$\left(\Delta u = \Delta h - P\Delta v = u - u^\circ = 0 \right)_{P,T} \quad 4.33$$

El hecho que Δu sea nulo implica que las fuerzas de interacción entre moléculas diferentes son similares a las de moléculas iguales. Que Δv sea cero indica que los tamaños y formas moleculares de los componentes son del mismo orden de magnitud. De otro modo las moléculas se reacomodarían y el volumen final sería diferente a la suma de los volúmenes de los componentes separados. Por esto, las soluciones gaseosas se pueden comportar idealmente en un intervalo más amplio que las líquidas dado que las fuerzas de interacción y diámetros moleculares influyen menos cuando las moléculas están más distantes.

De la relación,

$$\begin{aligned} \Delta v = 0 &= \sum x_i \tilde{V}_i - \sum x_i v_i^\circ \\ \sum n_i \tilde{V}_i &= \sum n_i v_i^\circ = \sum V_i^\circ = V \end{aligned} \quad 4.34$$

y

$$\tilde{V}_i = v_i^\circ \quad 4.35$$

Similarmente de:

$$\begin{aligned}\Delta h = 0 &= \sum x_i \tilde{H}_i - \sum x_i h_i^\circ \\ \sum n_i \tilde{H}_i &= \sum n_i h_i^\circ = \sum H_i^\circ = H\end{aligned}\quad 4.36$$

y

$$\tilde{H}_i = h_i^\circ \quad 4.37$$

de

$$\begin{aligned}\Delta S &= -R \sum x_i \ln x_i = \sum x_i \tilde{S}_i - \sum x_i s_i^\circ \\ \tilde{S}_i &= s_i^\circ - R \ln x_i\end{aligned}\quad 4.38$$

de

$$\begin{aligned}\Delta u &= 0 = \sum x_i \tilde{U}_i - \sum x_i u_i^\circ \\ \sum n_i \tilde{U}_i &= \sum n_i u_i^\circ = \sum U_i^\circ\end{aligned}\quad 4.39$$

y

$$\tilde{U}_i = u_i^\circ \quad 4.40$$

Derivando respecto a T las relaciones

$$h = \sum x_i h_i^0 \quad \text{y} \quad u = \sum x_i u_i^0$$

se llega a :

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = \sum x_i \left(\frac{\partial h_i^0}{\partial T}\right)_P \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \sum x_i \left(\frac{\partial u_i^0}{\partial T}\right)_v$$

Así,

$$C_P = \sum x_i C_{Pi}^0 \quad \text{y} \quad C_v = \sum x_i C_{vi}^0 \quad 4.41$$

4.2.1. Soluciones ideales gaseosas

Aunque las definiciones y propiedades de soluciones ideales son generales, es conveniente tratar las soluciones gaseosas en forma diferente a las líquidas.

Las soluciones ideales gaseosas no deben confundirse con soluciones de gases ideales en que los volúmenes y fuerzas de interacción moleculares se consideran nulas. Se trata de mezclas

en que $\gamma_i = 1$ pero los gases pueden ser reales o ideales.

Aquí,

$$f_i = f_i^0 y_i \quad 4.42$$

en que y_i es la fracción molar de i en la mezcla.

Para gases es útil definir el coeficiente de fugacidad i por:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad 4.43$$

En soluciones ideales,

$$\varphi_i = \frac{f_i^0}{P} \quad 4.44$$

lo cual indica que φ_i es independiente de y_i , pudiéndose obtener de tablas para sustancias puras en función de T_r , P_r y z_C

Si se trata de gases ideales, $f_i^0 = P$, así:

$$\varphi_i = 1 \quad y \quad f_i = y_i P = P \frac{n_i}{n} = n_i \frac{RT}{V} = P_i \quad 4.45$$

siendo P_i la presión que ejercería i puro a T y V del sistema y se conoce como presión de componente puro.

De aquí,

$$\sum P_i = \sum P y_i = P \quad (\text{Ley de Dalton}) \quad 4.46$$

En gases reales, $f_i^0 \neq P$ pero a presiones bajo 50 atmósferas, en componentes similares, puede aproximarse que es válida la ley de Dalton

$$P \approx \sum P_i \quad 4.47$$

pero por la definición de P_i , presión de componente puro:

$$P_i = n_i z_i \frac{RT}{V} \quad 4.48$$

con z_i función de P_i/P_{C_i} , T/T_{C_i} y z_{C_i} .

Se vio que en soluciones ideales,

$$V = \sum n_i v_i^0 = \sum V_i^0 \quad (\text{Ley de Amagat})$$

donde V_i^0 es el volumen de gas puro a P y T del sistema.

Para gases ideales, $V_i^0 = n_i \frac{RT}{P}$ y $V = n \frac{RT}{P}$, así:

$$V_i^0 = V \cdot y_i \quad (\text{Ley de Amagat})$$

En gases reales:

$$V_i^0 = n_i z_i \frac{RT}{P} \quad 4.49$$

con z_i función de P/P_{C_i} , T/T_{C_i} y z_{C_i} .

En soluciones reales, a $P \geq 300 \text{ atm}$, se cumple aproximadamente la Ley de Amagat:

$$\begin{aligned} V &\approx \sum V_i^0 = \sum n_i z_i \frac{RT}{P} \\ V &\approx \frac{RT}{P} \sum n_i z_i \end{aligned} \quad 4.50$$

4.2.2. Soluciones ideales líquidas

Se aproximan a esta condición sólo aquellas mezclas líquidas de moléculas similares y en restringidos intervalos de presión, temperatura y composición. Un ejemplo de ellas son las soluciones de benceno-tolueno o soluciones muy diluidas y aplicadas al solvente. Aquí:

$$f_i = f_i^0 x_i$$

Esta expresión es la forma más general de la ley de Raoult en que se supone idealidad de la fase vapor en equilibrio:

$$P_i = P_i^S x_i$$

4.3. SOLUCIONES REALES

4.3.1. Ecuaciones de Estado

La forma y magnitud de los parámetros de las ecuaciones de estado para mezclas es diferente a aquellas para sustancias puras. El tratamiento se hace más complejo debido a la variable composición y a que volúmenes y fuerzas de interacción moleculares son diferentes entre especies

distintas. De allí que se han buscado métodos aproximados y sencillos para el estudio de mezclas.

Ecuaciones basadas en la combinación de parámetros

Supone que las ecuaciones de estado para sustancias puras son válidas para mezclas y sus parámetros son combinaciones empíricas de los parámetros individuales. Se verán varios ejemplos.

Ecuación de Van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

Con:

$$a = \left(\sum y_i a_i^{1/2}\right)^2 \quad y \quad b = \sum y_i b_i \tag{4.51}$$

Ecuación de Redlich-Kwong:

Es aplicable desde fase vapor a líquida, incluyendo la región crítica.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T^{1/2} v(v + b)}$$

con

$$a = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad y \quad b = \sum y_i b_i \tag{4.52}$$

en que:

$$a_{ij} = \frac{(\Omega_{ai} + \Omega_{aj}) R^2 T_{Cij}^{5/2}}{2 P_{Cij}} \tag{4.53}$$

$$b_i = \Omega_{bi} \frac{RT_{Ci}}{P_{Ci}} \tag{4.54}$$

$$P_{Cij} = \frac{z_{Cij} RT_{Cij}}{v_{Cij}} \tag{4.55}$$

$$z_{Cij} = 0,291 - 0,04(w_i + w_j) \tag{4.56}$$

$$T_{Cij} = \left(T_{Ci} \cdot T_{Cj}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot (1 - K_{ij}) \tag{4.57}$$

K_{ij} es próximo a cero.

$$v_{Cij} = \left(\frac{v_{Ci}^{\frac{1}{3}} + v_{Cj}^{\frac{1}{3}}}{2}\right)^3 \tag{4.58}$$

Ecuación de Peng-Robinson:

La ecuación de Peng-Robinson para mezclas mantiene el mismo formato que la ecuación para sustancias puras visto anteriormente, y puede utilizarse alguna de las tantas reglas de mezclado disponibles en la literatura para el cálculos de sus parámetros.

Ecuaciones basadas en propiedades de soluciones ideales

De acuerdo a la presión, pueden suponerse válidas algunas de las leyes de soluciones ideales, no todas a la vez:

Ley de Dalton:

$$P \leq 50 \text{ atm.}$$

$$P \approx \sum P_i = \sum \frac{n_i z_i RT}{V}$$

$$P \approx \frac{RT}{V} \sum n_i z_i$$

Definiendo una ecuación de estado para mezclas:

$$P = \frac{nRTz_m}{V} \tag{4.59}$$

Entonces:

$$z_m = \sum y_i z_i \left(\frac{P_i}{P_C}, \frac{T}{T_C}, z_C \right) \tag{4.60}$$

y se llega a:

$$P_i = P y_i \left(\frac{z_i}{z_m} \right) \tag{4.61}$$

Ley de Amagat:

$$P \geq 300 \text{ atm.}$$

$$V \approx \sum V_i^0 = \sum \frac{n_i z_i RT}{P}$$

$$V \approx \frac{RT}{P} \sum n_i z_i$$

y de la definición

$$V = n \cdot z_m \frac{RT}{P} \quad 4.62$$

$$z_m = \sum y_i z_i \left(\frac{P}{P_c}, \frac{T}{T_c}, z_c \right) \quad 4.63$$

y

$$V_i^0 = y_i V \left(\frac{z_i}{z_m} \right) \quad 4.64$$

Ecuación basada en propiedades pseudocrítica

Es válida entre 50 y 300 atm. Supone que las relaciones entre propiedades y variables reducidas de sustancias puras son las mismas que existen para mezclas, siempre que se usen propiedades pseudocríticas definidas como:

$$P_{sC} = \sum y_i P_{c_i}, \quad T_{sC} = \sum y_i T_{c_i}, \quad z_{sC} = \sum y_i z_{c_i} \quad 4.65$$

En vez de las propiedades críticas reales de las mezclas. Así,

$$P_{sr} = \frac{P}{P_{sC}} \quad \text{y} \quad T_{sr} = \frac{T}{T_{sC}}$$

y

$$PV = n \cdot R \cdot T \cdot z_m \left(P_{sr}, T_{sr}, z_{sC} \right) \quad 4.66$$

De esta manera es posible obtener el valor de z_m con las correspondientes tablas de z para sustancias puras, usando variables pseudoreducidas. También se pueden utilizar las tablas de desviaciones de propiedades de sustancias puras para calcular propiedades de mezclas:

$$\begin{aligned} (Y^* - Y) &= f(P_{sr}, T_{sr}, z_{sC}) \\ Y &= Y^* - (Y^* - Y) \end{aligned} \quad 4.67$$

siendo Y^* la propiedad de la mezcla como si fuera formada por gases ideales.

Luego,

$$Y_2 - Y_1 = (Y_2^* - Y_1^*) - (Y^* - Y)_2 + (Y^* - Y)_1$$

Este método permite además calcular el cambio de la propiedad por el proceso de mezclado:

$$\Delta Y = Y - \sum n_i y_i$$

$$\begin{aligned}\Delta Y &= \left[Y^* - (Y^* - Y) \right]_m - \sum n_i \left[y_i^* - (y_i^* - y_i) \right]_{Puros} \\ \Delta Y &= \left[Y_m^* - \sum n_i y_i^* \right] - \left[(Y^* - Y)_m - \sum n_i (y_i^* - y_i) \right]\end{aligned}\quad 4.68$$

Debido a que se dispone de escasa información para estimar propiedades de mezclas por métodos sencillos, es común usar las propiedades pseudocríticas fuera del intervalo de 50-300 atm con resultados aceptables.

4.3.2. Predicción de propiedades de soluciones reales

En principio, se pueden usar las mismas ecuaciones de sustancias puras para mezclas, siempre que se usen las ecuaciones de estado adecuadas y se tenga en cuenta la variable composición.

Entalpía

Para sustancias puras se vio que:

$$h(P, T) - h^*(P, T) = - \int_0^P \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] dP$$

Esta ecuación es válida para mezclas, donde h es la entalpía de la mezcla real y h^* de una mezcla gaseosa ideal. Para el cálculo de la integral debe tenerse una relación para el volumen de la mezcla. Consideremos tres casos:

a) $P \leq 50$ atm.

$$\begin{aligned}v &= \frac{RT}{P} z_m \\ T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v &= \frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial z_m}{\partial T} \right)_P\end{aligned}$$

y

$$z_m = \sum y_i z_i \left(\frac{P_i}{P_{Ci}}, \frac{T}{T_{Ci}}, z_{Ci} \right)$$

Así,

$$\left(\frac{\partial z_m}{\partial T} \right)_P = \sum y_i \left(\frac{\partial z_i}{\partial T} \right)_P$$

Pero $(\partial z_i / \partial T)_P$ es difícil de evaluar porque z_i es función de P_i y no de P . Esto implica que no se puede calcular h de mezcla a $P < 50$ atm. usando la ecuación generalizada.

b) $P \geq 300$ atm.

$$v = \sum y_i v_i^0$$

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v = \sum y_i \left[T \left(\frac{\partial v_i^0}{\partial T} \right)_P - v_i^0 \right] = \sum y_i \frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial z_i^0}{\partial T} \right)_P$$

luego,

$$h - h^* = - \int_0^P \sum y_i \frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial z_i^0}{\partial T} \right)_P dP$$

Cada término de la sumatoria corresponde a $(h - h^*)_i$ de los componentes puros, así

$$h = h^* - \sum y_i (h^* - h)_i \quad 4.69$$

y como $h^* = \sum y_i h_i^{0*}$

$$h = \sum y_i \left[h_i^{0*} - (h^* - h)_i \right]$$

c) $50 < P < 300$ atm.

Usando propiedades pseudocríticas,

$$h = h^* - (h^* - h) \quad 4.70$$

en que $h^* = \sum y_i h_i^*$ y $(h^* - h)$ se calcula con las tablas de desviaciones de sustancias puras. Este método puede usarse como una aproximación para $P < 50$ atm.

Entropía

La relación termodinámica es:

$$s = s^* + \int_0^P \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Análogamente a la entalpía, a $P < 50$ atm. es difícil calcular la entropía de mezclas; para P mayores que 300 atm. se usa la relación:

$$s = s^* - \sum y_i (s^* - s)_i \quad 4.71$$

con
$$s^* = \sum y_i s_i^{0*} - R \sum y_i \ln y_i \quad 4.72$$

Entre 50 y 300 atm. se usan propiedades pseudocríticas.

Las mismas dificultades de cálculo se presentan para la energía interna.

Energía libre y fugacidad de gases

De la definición de $g = h - T \cdot s$ y usando las expresiones para h y s se llega a

$$g = h^* - T \cdot s^* + \int_0^P \left(v - \frac{RT}{P} \right) dP \quad 4.73$$

Multiplicando por n y derivando respecto a n_i , a P , T y n_j constante,

$$\mu_i = \mu_i^0 + \int_0^P \left(\frac{\tilde{V}_i - v_i^0}{RT} \right) dP \quad 4.74$$

pero

$$\mu_i = \mu_i^{0*} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{0*}}$$

y para gas ideal,

$$\mu_i^* = \mu_i^{0*} + RT \ln \frac{f_i^*}{f_i^{0*}}$$

Además,

$$f_i^* = P y_i$$

Así, reemplazando en (4.74):

$$\mu_i = \mu_i^* + \int_0^P \left(\tilde{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad 4.75$$

Para un gas puro,

$$RT \ln \frac{f_i^0}{P} = \int_0^P \left(v_i^0 - \frac{RT}{P} \right) dP$$

Restando:

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0 y_i} = \int_0^P \left(\tilde{V}_i - v_i^0 \right) dP \quad 4.76$$

$$f_i = f_i^0 y_i \exp \left[\int_0^P \left(\frac{\tilde{V}_i - v_i^0}{RT} \right) dP \right] \quad 4.77$$

Definiendo el coeficiente de fugacidad $\varphi_i = \frac{f_i}{Py_i}$:

$$\phi_i = \phi_i^0 y_i \exp \left[\int_0^P \left(\frac{\tilde{V}_i - v_i^0}{RT} \right) dP \right] \quad 4.78$$

φ_i^0 se puede obtener de tablas de sustancias puras; v_i^0 de una ecuación de estado para tales compuestos; y \tilde{V}_i de una ecuación para mezclas. Si ella es explícita en v , por ejemplo:

$$V = \frac{n \cdot z_m \cdot R \cdot T}{P}$$

$$\tilde{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \frac{RT}{P} \left(z_m + n \left(\frac{\partial z_m}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \right) \quad 4.79$$

Para $P < 50$ atm, $z_m = \sum y_i z_i (P_i/P_{ci}, T/T_{ci}, z_{ci})$ y como P_i es función de n_i resulta difícil evaluar \tilde{V}_i . Sin embargo, para mezclas de gases homólogos se puede aproximar que:

$$f_i = f_i^0 y_i \quad (\text{Regla de Lewis - Randall}) \quad 4.80$$

Para $P > 300$ atm,

$$\tilde{V}_i \approx v_i^0$$

Luego,

$$f_i = f_i^0 y_i$$

Si $50 < P < 300$ atm se puede calcular f/P de mezcla por el método pseudocrítico, el cual también se utiliza como aproximación cuando $P < 50$ atm.

Aquí se define $f/P = \varphi_m$ de la mezcla en términos de los coeficientes individuales:

$$\ln \varphi_m = \sum y_i \ln \varphi_i \quad 4.81$$

La relación entre φ_i y φ_m tiene la forma

$$\ln \varphi_i = \ln \varphi_m - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}} y_j \left(\frac{\partial \ln \varphi_m}{\partial y_j} \right) \quad 4.82$$

y su deducción puede encontrarse en “*Termodinámica*” de J. Prausnitz , pág 147, 1ª edición.

Si la ecuación de estado es explícita en P, como la de Redlich-Kwong conviene hacer un cambio de variable:

$$\tilde{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,n_j} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P,n_j} \quad 4.83$$

Así se obtiene que:

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{b_i}{v-b} - 2 \frac{\sum y_j a_{ji}}{R \cdot T^{1.5} \cdot b} \ln \frac{v+b}{v} + \frac{a \cdot b_i}{R \cdot T^{1.5} \cdot b^2} \left(\ln \frac{v+b}{v} - \frac{b}{v+b} \right) - \ln \frac{v}{v+b} \quad 4.84$$

Fugacidades de líquidos

En líquidos la fugacidad de sus componentes se acostumbra a expresarla en términos del coeficiente de actividad:

$$f_i = f_i^{0L} \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad 4.85$$

en que $\gamma_i = 1$ en el estado de referencia definido a la temperatura T del sistema y a una presión y composición arbitraria.

Para componentes condensables ($T_{C_i} > T$), se elige el componente líquido puro y generalmente a la presión P del sistema. En tal caso f_i^{0L} es la fugacidad de *i* puro (a P y T) líquido.

Se vio que para componentes puros:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^0}{\partial P} \right)_T = \frac{v_i^0}{RT}$$

Así,

$$f_i^{0L}(P, T) = f_i^{0L}(P', T) \exp \int_{P'}^P \left(\frac{v_i^0}{RT} \right) dP \quad 4.86$$

En el equilibrio líquido-vapor a T y $P_i^S(T)$ se cumple que

$$f_i^{0L}(P_i^S, T) = f_i^{0V}(P_i^S, T) = \varphi_i^S \cdot P_i^S \quad 4.87$$

luego, si $P' = P_i^S(T)$ se puede calcular $f_i^{0L}(P, T)$:

$$f_i^{0L} = \varphi_i^S \cdot P_i^S \exp \int_{P_i^S}^P \left(\frac{v_i^0}{RT} \right) dP \quad 4.88$$

De este modo,

$$f_i = \varphi_i^S \cdot P_i^S \cdot x_i \cdot \gamma_i \exp \int_{P_i^S}^P \left(\frac{v_i^0}{RT} \right) dP \quad 4.89$$

φ_i^S se obtiene de tablas de sustancias puras; P_i^S de ecuaciones empíricas en función de T del tipo:

$$\ln P_i^S = a + \frac{b}{a+T} + d \cdot T + e \cdot \ln T + f \cdot T^2 + \dots$$

v_i^0 se calcula con una ecuación de estado, por lo general se le supone independiente de P, luego la exponencial (conocida como factor de Poynting) es:

$$\exp \int_{P_i^S}^P \frac{v_i^0}{RT} dP = \exp \frac{v_i^0}{RT} (P - P_i^S)$$

Esta expresión tiene un valor muy próximo a la unidad; γ_i se obtendrá de modelos empíricos en función de la composición y de T.

Cuando se trata de componentes no condensables ($T > T_{Ci}$), se elige como estado de referencia la solución a dilución infinita y a la presión del sistema, en tal caso:

$$\gamma_i = 1 \quad \text{cuando } x_i^0 \rightarrow 0$$

y

$$f_i = f_i^0 x_i \quad 4.90$$

expresión que corresponde a la ley de Henry para soluciones diluidas, siendo $f_i^0 = H$ la constante de Henry, dependiente del solvente, de P y T.

Dado que H se determina a la presión del solvente, entonces

$$H(P, T) = H(P_i^S, T) \exp \int_{P_i^S}^P \frac{\tilde{V}_i}{RT} dP \quad 4.91$$

donde \tilde{V}_i es el volumen molar parcial del solvente cuando la solución es infinitamente diluida.

Coefficiente de actividad

Dado que es difícil obtener valores experimentales de γ_i , se han buscado ecuaciones empíricas para predecir γ_i en función de la composición. Las mejores ecuaciones serán aquellas que requieran un mínimo de información experimental, en lo posible de soluciones binarias que son más fáciles de medir.

Como los datos pueden haberse medido a condiciones diferentes a las requeridas para calcular γ_i , es necesario hacer las correspondientes correcciones. Así, para la presión se usa la relación

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial P} \right)_T = \frac{\tilde{V}_i - v_i^0}{RT}$$

Integrando entre la presión experimental, P_e , y la del sistema, P :

$$\gamma(P, T) = \gamma(P_e, T) \exp \int_{P_e}^P \frac{\tilde{V}_i}{RT} dP \quad 4.92$$

En general, la corrección por presión es despreciable.

El efecto de T debiera considerarse en la relación:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_P = \frac{h_i^0 - \tilde{H}_i}{RT^2}$$

pero resulta más conveniente tomarlo en cuenta en los parámetros de las ecuaciones de γ_i .

El camino más adecuado para obtener las mencionadas relaciones es utilizar la función energía libre de exceso, g^E , cuya definición se dará más adelante.

Si la ecuación

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i$$

Se multiplica por x_i y se suma respecto a i se obtiene el Δg de mezclado a partir de los componentes puros:

$$\left(\Delta g = RT \sum x_i \ln \gamma_i x_i \right)_{P,T} \quad 4.93$$

que para una solución ideal es:

$$\left(\Delta g^* = RT \sum x_i \ln x_i \right)_{P,T} \quad 4.94$$

Se define g^E como:

$$\left(g^E = \Delta g - \Delta g^* = RT \sum x_i \ln \gamma_i \right)_{P,T} \quad 4.95$$

g^E es otra medida de la desviación de la idealidad y está relacionada con las interacciones de moléculas iguales y distintas, en grupos de 2, 3 o más. Estas interacciones permiten encontrar la forma de g^E , aunque sus parámetros deben evaluarse experimentalmente.

Multiplicando (4.3-45) por n y derivando respecto a n_i , a P, T y $n_{i \neq j}$ constantes:

$$d\left(n g^E \right) = RT \left(\sum n_i \cdot d \ln \gamma_i + \sum \ln \gamma_i \cdot dn_i \right)_{P,T} \quad 4.96$$

Pero,

$$\left(\sum n_i d \ln \gamma_i = 0 \right)_{P,T} \quad \text{y los } dn_{i \neq j} = 0$$

luego,

$$d\left(n g^E \right) = RT \left(\sum n_i \cdot d \ln \gamma_i + \sum \ln \gamma_i \cdot dn_i \right)_{P,T} \quad 4.97$$

Por esto, conocida una expresión para g^E es posible determinar γ_i . Existe una expresión general para esta función, conocida como expansión de Wohl:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\sum x_i v_i \right) \left(\sum_i \sum_j b_{ij} \phi_i \phi_j + \sum_i \sum_j \sum_k b_{ijk} \phi_i \phi_j \phi_k + \dots \right) \quad 4.98$$

en que

$$\phi_i = \frac{x_i v_i}{\sum x_i v_i} \quad 4.99$$

v_i es el volumen molar de i líquido puro; los parámetros b son una medida de las interacciones entre 2 o más moléculas, según el índice. Cuanto mayor sea este, menor es el valor de b , pudiéndose cortar la expansión de acuerdo a la precisión deseada. En cualquier caso,

$$b_{ii} = b_{iii} = \dots = 0, \quad b_{ij} = b_{ji}, \quad b_{ijj} = b_{jij} = b_{jji}, \text{ etc.}$$

Modelos para calcular coeficiente de actividad en sistemas binarios

a) Ecuación de van Laar: Supone interacciones hasta ternarias y que v_1/v_2 es constante:

$$\frac{g^E}{RT} = (x_1 v_1 + x_2 v_2) \left(2 \cdot b_{12} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 + 3 \cdot b_{112} \cdot \phi_1^2 \cdot \phi_2 + 3 \cdot b_{122} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2^2 \right)$$

Haciendo

$$A = v_1 (2b_{12} + 3b_{122}) \text{ y } B = v_2 (2b_{12} + 3b_{112})$$

Si

$$v_1 / v_2 = A / B$$

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{A \cdot B \cdot x_1 \cdot x_2}{A \cdot x_1 + B \cdot x_2}$$

y como

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial n g^E}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{Ax_1}{Bx_2}\right)^2} ; \quad \ln \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{Bx_2}{Ax_1}\right)^2} \quad 4.100$$

De aquí,

$$A = \left(1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1}\right)^2 \ln \gamma_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1 \quad 4.101$$

$$B = \left(1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2}\right)^2 \ln \gamma_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln \gamma_2 \quad 4.102$$

Este modelo es útil cuando $0,5 < v_1/v_2 < 2$ y las curvas de γ_i versus x_i no presentan máximos o mínimos.

Los parámetros A y B son funciones de T de la forma:

$$A = a + \frac{a'}{T} ; \quad B = b + \frac{b'}{T}$$

- b) Ecuación de Margules: Es de uso muy restringido pues considera hasta interacciones ternarias y que $v_1 = v_2$. Así,

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 (Bx_1 + Ax_2)$$

Resultando,

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A + 2x_1 (B - A)] \quad 4.103$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [B + 2x_2 (A - B)] \quad 4.104$$

Si solo se suponen interacciones binarias,

$$\frac{g^E}{RT} = Ax_1x_2$$

y

$$\ln \gamma_1 = A \cdot x_2^2 \quad ; \quad \ln \gamma_2 = B \cdot x_1^2 \quad 4.105$$

- c) Ecuación de Wilson: Ella no proviene de la expansión de Wohl por lo cual su precisión no depende del número de términos (o nivel de interacción) que se considere:

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

En que,

$$\Lambda_{12} = \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \exp \left[\frac{-(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT} \right] \quad 4.106$$

$$\Lambda_{21} = \left(\frac{v_1}{v_2} \right) \exp \left[\frac{-(\lambda_{21} - \lambda_{22})}{RT} \right] \quad 4.107$$

$$\Lambda_{11} = \Lambda_{22} = 1 \quad ; \quad \Lambda_{12} \neq \Lambda_{21} \quad \text{y} \quad \lambda_{12} = \lambda_{21}$$

Los volúmenes molares de los líquidos son función polinomial de segundo grado en T (Tabla 16 de los anexos) pero la razón v_1/v_2 es aproximadamente constante. Los parámetros empíricos $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ y $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$ son muy poco dependientes de T, lo que tiene importancia en procesos como destilación, donde la temperatura varía de plato a plato y sin embargo pueden usarse los mismos parámetros.

A partir de g^E se obtienen:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} \cdot x_1} \right) \quad 4.108$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} \cdot x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} \cdot x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} \cdot x_1} \right) \quad 4.109$$

Esta ecuación no es aplicable a líquidos parcialmente miscibles.

- d) La ecuación NRTL: (non random two liquids) es otro modelo para predecir coeficientes de actividad de sistemas binario. Ella tiene tres parámetros específicos para un par de especies particulares y son independientes de la temperatura y la presión.

$$\frac{G^E / RT}{x_1 \cdot x_2} = \frac{G_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \quad 4.110$$

y de

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P} \frac{1}{RT}$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + G_{21} \cdot x_2} \right)^2 + \frac{G_{12}\tau_{12}}{(x_2 + \Lambda_{12} \cdot x_1)^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + G_{12} \cdot x_1} \right)^2 + \frac{G_{21}\tau_{21}}{(x_1 + \Lambda_{21} \cdot x_1)^2} \right]$$

aquí,

$$G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12}) \quad y \quad G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21})$$

y

$$\tau_{12} = b_{12} / RT \quad y \quad \tau_{21} = b_{21} / RT$$

donde α , b_{12} y b_{21} son los parámetros propios de cada par de componentes.

A dilución infinita,

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha\tau_{12})$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha\tau_{21})$$

Existen otros modelos de mayor complejidad, como UNIQUAQ y UNIFAC que se basan en las contribuciones de grupos.

Modelos para calcular coeficientes de actividad de sistemas multicomponentes

En estos sistemas no solo se requieren datos binarios, excepto si son de significado únicamente las interacciones binarias o bien se usan modelos que no necesitan más que datos binarios, como es el caso de la ecuación de Wilson general.

- a) Ecuación de Margules: Para interacciones ternarias:

$$RT \ln \gamma_i = x_i \sum_j x_j A_{ij} + 0.5 \cdot \sum_j \sum_k x_j x_k A_{ijk} - \sum_i \left(x_i^2 \sum_j x_j A_{ij} \right) - \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k A_{ijk} \quad 4.111$$

en que

$$A_{ijk} = (A_{ij} + A_{jk} + A_{ik}) + C_{ijk} \quad 4.112$$

C_{ijk} es un parámetro ternario que usualmente se ignora; los A_{ij} se obtienen con datos binarios y cumplen que $A_{ii} = 0$ y $A_{jk} = A_{kj}$.

Para interacciones binarias,

$$RT \ln \gamma_i = \sum_j A_{ij} x_j - 0.5 \cdot \sum_j \sum_k A_{jkk} x_j x_k \quad 4.113$$

b) Ecuación de Wilson: Sus parámetros solo necesitan datos binarios, especialmente de sistemas líquido-vapor, isotérmicos (los más recomendados) o isobáricos y ajustados por mínimos cuadrados.

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left(\sum_j \Lambda_{ij} x_j \right) \quad 4.114$$

$$\Lambda_{ij} = \left(\frac{v_j}{v_i} \right) \exp \left[\frac{-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \quad 4.115$$

y

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \quad 4.116$$

con

$$\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1 ; \Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji} \text{ y } \lambda_{ij} = \lambda_{ji} \quad 4.117$$

Adicionalmente, la ecuación de Wilson permite estimar calores de mezclado:

de:

$$\left(\frac{\partial g^E / T}{\partial T} \right)_{P, n_i} = R \sum x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad 4.118$$

pero

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} \right)_{P, n_j} = - \frac{\tilde{H}_i - h_i^0}{RT^2} \quad 4.119$$

Así,

$$\left(\frac{\partial g^E / T}{\partial T} \right)_{P,n_j} = - \frac{\sum x_i \tilde{H}_i - \sum x_i h_i^0}{T^2} = - \frac{\Delta h_m}{T^2} \quad 4.120$$

Luego,

$$\Delta h_m = \frac{x_1 \cdot x_2 \Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} + \frac{x_1 \cdot x_2 \Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \quad 4.121$$

4.4. EJEMPLO 4.1

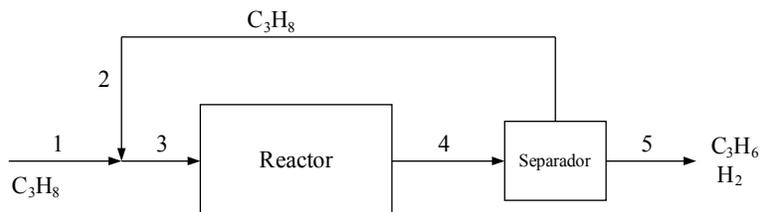
El Propileno (C_3H_6) es la base para la producción de polímeros. Se obtiene por deshidrogenación de Propano (C_3H_8) en un reactor adiabático con reciclo. La alimentación fresca y la del reactor entran a 900 psia y 650 K, siendo la conversión en el reactor de 20 %. Los productos salen del reactor a 900 psia y pasan a un separador, obteniéndose H_2 y propileno, y el propano se recicla a la alimentación. Para una alimentación fresca de 200 ft³/h, calcular:

- Flujo molar del reciclo.
- Flujo molar de propileno.
- Composición de los productos que salen del reactor.
- Temperatura de los productos del reactor.

Datos

SUSTANCIA	T _C (K)	P _C (atm)	Z _C	H _F (cal/mol)	C _P (cal/mol °C)
C ₃ H ₈	370,0	42	0,27	-24800	24
C ₃ H ₆	365,0	45	0,27	4880	30
H ₂	33,5	12	0,30	0	7

Solución:



En el flujo 1 se tiene:

$$P_1 = 900 \text{ psia} \quad ; \quad P_{r_1} = 900 / (14,7 \cdot 42,01) = 1,46$$

$$T_1 = 650 \text{ K} \quad ; \quad T_{r_1} = 650 / 369,9 = 1,76$$

$$\dot{V}_1 = 200 \frac{\text{ft}^3}{\text{h}} = 5.663,37 \frac{\text{lt}}{\text{h}}$$

$$z_c = 0,277$$

Entonces, aplicando la ecuación generalizada:

$$w_1 = \frac{P_1 \cdot \dot{v}_1}{z_1 \cdot R \cdot T_1}$$

$$P_{r_1} = 1,46 \quad T_{r_1} = 1,76 \quad \Rightarrow \quad z_1 = 0,951$$

Entonces:

$$w_1 = \frac{900}{14,7} \cdot \frac{5.663,37}{0,957 \cdot 0,082 \cdot 650} = 6.840,57 \frac{\text{gmol}}{\text{h}}$$

Ahora en el reactor:

SUSTANCIA	ENTRADA	SALIDA
C ₃ H ₈	w ₁ + w ₂	0,8(w ₁ + w ₂)
C ₃ H ₆	0	0,2(w ₁ + w ₂)
H ₂	0	0,2(w ₁ + w ₂)

Luego:

$$w_2 = 0,8 \cdot w_3 = 0,8 \cdot (w_1 + w_2)$$

$$0,2 \cdot w_2 = 0,8 \cdot w_1$$

$$w_2 = 4 \cdot w_1$$

El reciclo resulta ser:

$$w_2 = 27.362,28 \frac{\text{gmol}}{\text{h}} \text{ de C}_3\text{H}_8$$

SUSTANCIA	SALIDA (gmol/h)	Y ₁₄
C ₃ H ₈	27.362,28	0,6666
C ₃ H ₆	6.840,57	0,1667
H ₂	6.840,57	0,1667
Total	41.043,42	1,0000

Realizando el Balance de Energía al reactor adiabático

$$Q = 0 = w_4 \cdot h_4 - w_3 \cdot h_3$$

Despejando se tiene:

$$h_4 = \frac{w_3 \cdot h_3}{w_4} = \frac{(w_1 + w_2)}{w_4} h_3 = \left(\frac{6.840,57 + 27.362,28}{41.043,92} \right) \cdot h_3 = 0,833 \cdot h_3$$

Luego:

$$h_4 = \frac{w_3 \cdot h_3}{w_4} = \frac{(w_1 + w_2)}{w_4} h_3 = \left(\frac{6.840,57 + 27.362,28}{41.043,92} \right) \cdot h_3 = 0,833 \cdot h_3$$

$$h_4 - 0,833 \cdot h_3 = h_4^* - 0,833 \cdot h_3^* + \left[0,833 \cdot \left(\frac{h^* - h}{T_C} \right)_3 \right] \cdot T_{C_3} - \left[\left(\frac{h^* - h}{T_C} \right)_4 \right] \cdot T_{SC_4} = 0$$

$$h_4^* - 0,8333 \cdot h_3^* = h_4^{o*} - 0,8333 \cdot h_3^{o*} + \int_{T_3}^{T_4} (C_{p_4}^* - 0,833 \cdot C_{p_3}^*) dT$$

$$h_4^* - 0,8333 \cdot h_3^* = (0,667) \cdot 24.820 + (0,1667) \cdot 38.792 + \int_{T_3}^{T_4} (C_{p_4}^* - 0,833 \cdot C_{p_3}^*) dT$$

$$h_4^* - 0,8333 \cdot h_3^* = 4.940,89 \int_{T_3}^{T_4} (C_{p_4}^* - 0,833 \cdot C_{p_3}^*) dT$$

$$\int_{T_3}^{T_4} (C_{p_4}^* - 0,833 \cdot C_{p_3}^*) dT = \int_{T_3}^{T_4} (0,667 \cdot 3,6 + 0,1667 \cdot 2,77 \cdot 10^{-2} T - 0,833 \cdot (0,41 + 3,6 \cdot 10^{-2} T)) dT$$

Entonces, se tiene que:

$$h_4 - 0,8333 \cdot h_3 = 4.940,89 \int_{650}^{T_4} (1,4188 - 0,0014 T + 3,62 \cdot 10^{-2} T^2) dT - \left(\frac{h^* - h}{T_C} \right)_4 \cdot 313,17 = 0$$

Ahora en:

$$P_{r_3} = P_{r_1} = 1,46 \quad ; \quad T_{r_3} = T_{r_1} = 1,76$$

$$\left(\frac{h^* - h}{T_C} \right)_3 = 0,9054 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$h_4 - 0,8333 \cdot h_3 = 5.219,97 \int_{650}^{T_4} (1,4188 - 0,0014 T + 3,62 \cdot 10^{-2} T^2) dT - \left(\frac{h^* - h}{T_C} \right)_4 \cdot 313,17 = 0$$

Iterando resulta:

$$T_4 \approx 350 \text{ K} \quad P_{r_4} = \frac{900}{14,7 \cdot 37,59} = 1,629$$

PROLEMAS PROPUESTOS

4.1 Gas Natural constituido por 85% CH₄ y 15% C₂H₆ (% molar) se comprime y enfría hasta 100 °F. Si el volumen molar de la mezcla comprimida es 2,3 ft³/lbmol, calcular la presión a que debe comprimirse el gas. Usar método de Ley de Dalton, de Amagat y Pseudocrítico. ¿Cuál método dará mejores resultados?

4.2 Una mezcla de 40% molar de CH₄ y 60% de C₂H₆ sufre una expansión desde 20 °C 80 atm hasta que su volumen aumente tres veces a presión constante. Calcular el cambio de entalpía del proceso y la temperatura final.

4.3 Una mezcla de metano y etano ocupa un volumen molar de 1,1 ft³/lbmol a 100 °F y 350 atm. Calcular la composición de la mezcla en % molar y la entalpía de ella, suponiendo que el calor de solución es cero y que el estado de referencia para cada componente es gas ideal a 27 °C.

4.4 Se está estudiando un proceso de separación de una mezcla equimolar de metano y etano. Calcular la entalpía de la mezcla en BTU/lb en dos condiciones:

- a) Vapor a 100 °F y 15 atm.
- b) Líquido a -150 °F y 15 atm.

Para el líquido puede suponerse solución ideal y para el vapor es conveniente el método pseudocrítico. Las entalpías de metano y etano en el estado de gas ideal, referidas a 0 K son las siguientes:

H* BTU/LB	100 °F	500 °F
CH ₄	281,1	531,7
C ₂ H ₆	180,7	397,5

4.5 Calcular la entropía y la entalpía de una mezcla de 70% CH₄ y 30% C₂H₆ a 90 °C y 300 psia. Usar h=0 a P=0 y T=0 °C y s=0 a P=1 atm y 0 °C para cada componente en estado ideal.

- a) Calcular la fugacidad de cada componente en la mezcla.
- b) Calcular el volumen molar de la mezcla, suponiendo: gas ideal, Ley de Amagat, Ley de Dalton y método Pseudocrítico.

4.6 Una mezcla equimolar de benceno y tolueno se alimenta a una columna de destilación como líquido en su punto de ebullición de 92 °C, a razón de 10000 lb/hr. El producto destilado es Benceno Puro y el de cola, Tolueno puro. El condensador extrae 150 BTU/lb de flujo superior de

la columna. El agua de refrigeración puede suponerse a temperatura constante de 70 °F. El flujo de vapor de calefacción a 280 °F es de 5000 lb/hr. Despreciando los efectos de calores sensibles, calcular el cambio de entropía que resulta de la separación de 1 lbmol de Benceno desde la alimentación. Explique si el proceso es reversible o no.

4.7 Calcular el calor de deshidrogenación del propano a 900 °F y 500 psia. Usar datos de calores de formación, capacidades caloríficas y tablas generalizadas.

4.8 Calcular usando propiedades generalizadas el calor de solución que se produce al formar una solución de alcohol etílico y agua con 60% molar a 75 °C y 1 atm. Comparar con el valor calculado usando datos experimentales: calor de solución a 0 °C y 1 atm igual a -118 cal/gmol para una solución de igual composición. La capacidad calórica media de una solución de esa composición es de 23,9 cal/gmol K entre 0 y 75 °C, la del agua es 18 y la del alcohol es de 28,8.

4.9 Una mezcla de H₂ y N₂ se alimenta a un reactor en proporción estequiométrica para formar NH₃. la mezcla entra a 600 atm y 77 °F a razón de 200 ft³/hr y la conversión de NH₃ es de 15%. Los gases de salida se refrigeran para condensar el NH₃ y los gases sin reaccionar se retornan al reactor. Calcular los lb/hr de NH₃ formado.

5. SISTEMA HETEROGÉNEOS

5.1. EQUILIBRIO DE FASES

En un sistema heterogéneo, el estudio del equilibrio de las fases que lo forman, es fundamental para numerosos procesos de separación como es la destilación, extracción, lixiviación, absorción, cristalización, etc. Para ello, se hace necesario disponer de modelos empíricos que describan el equilibrio y permitan extrapolar e interpolar a situaciones en que no hay información.

Para establecer la condición de equilibrio se considera el sistema heterogéneo total aislado y cada fase abierta a la transferencia de masa y energía; además, toda propiedad extensiva se considera igual a la suma de las contribuciones de cada fase.

De la ecuación del Primer Principio de la Termodinámica para procesos reversibles en sistemas aislados,

$$dU_{S,V} = TdS - PdV = 0 \quad 5.1.$$

Así, U, S, V y n son constantes y por lo tanto

$$\begin{aligned} dU &= \sum_j U_j = 0, \quad dS = \sum_j dS_j = 0, \\ dV &= \sum_j dV_j = 0, \quad dn_i = \sum_j dn_{ij} = 0 \end{aligned} \quad 5.2.$$

en que j indica la fase e i los componentes de las fases

Para cada fase j abierta, el Primer Principio toma la forma:

$$dU_j = T_j dS_j - P_j dV_j + \sum_i \mu_{ij} dn_{ij} \quad 5.3.$$

Sumando respecto a j:

$$\sum_j dU_j = 0 = \sum_j T_j dS_j - P_j dV_j + \sum_i \mu_{ij} dn_{ij}$$

Esta sumatoria se puede escribir como:

$$\left(T_K dS_K - P_K dV_K + \sum_i \mu_{iK} dn_{iK} \right) + \sum_{j \neq K} \left(T_j dS_j - P_j dV_j + \sum_i \mu_{ij} dn_{ij} \right) = 0 \quad 5.4.$$

Además, de ecuación 5.2:

$$dS_K + \sum_{j \neq K} dS_j = 0 \quad dV_K + \sum_{j \neq K} dV_j = 0 \quad dn_{iK} + \sum_{j \neq K} dn_{ij} = 0 \quad 5.5.$$

Reemplazando

$$dS_K = - \sum_{j \neq K} dS_j \quad dV_K = - \sum_{j \neq K} dV_j \quad dn_{iK} = - \sum_{j \neq K} dn_{ij}$$

de ecuación 5.5 en la ecuación 5.4:

$$T_K \left(- \sum_{j \neq K} dS_j \right) - P_K \left(- \sum_{j \neq K} dV_j \right) + \sum_i \mu_{iK} \left(- \sum_{j \neq K} dn_{ij} \right) + \sum_{j \neq K} T_j dS_j - \sum_{j \neq K} P_j dV_j + \sum_{j \neq K} \sum_i \mu_{ij} dn_{ij} = 0 \quad 5.6.$$

Ordenando términos, bajo la misma sumatoria,

$$\sum_{j \neq K} \left[(T_j - T_K) dS_j - (P_j - P_K) dV_j + \sum_i (\mu_{ij} - \mu_{iK}) dn_{ij} \right] = 0 \quad 5.7.$$

Puesto que dS_j , dV_j y dn_j son independientes entre sí, pudiendo tomar cualquier valor, entonces para que subsista la igualdad a cero, los factores que multiplican a estas variaciones deben ser nulos; esto es válido para cualquier fase por lo que:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 = \dots = T_j = \dots = T_P \\ P_1 &= P_2 = \dots = P_j = \dots = P_P \\ \mu_{i1} &= \mu_{i2} = \dots = \mu_{ij} = \dots = \mu_{iP} \end{aligned} \quad 5.8.$$

en que j va desde la fase 1 a la P e i va desde el componente 1 a N .

Así, un sistema heterogéneo está en equilibrio cuando la temperatura, presión y potencial químico de cada componente son iguales en todas las fases.

El número de ecuaciones que deben cumplirse es:

$$(P - 1) \text{ ec. de } T + (P - 1) \text{ ec. de } P + N(P - 1) \text{ ec. de } \mu = (P - 1)(N + 2)$$

El número de variables del sistema es: temperatura, presión y composición de los componentes de cada fase. Si se usan fracciones molares, se necesitan conocer $(N-1)$ composiciones, pues $\sum x_i = 1$. Los μ_i no son independientes sino funciones de P , T y los x_i .

Así,

$$P(\text{temp.}) + P(\text{presiones}) + P(N - 1)(\text{compos.}) = P(N + 1)$$

El número de variables independientes que es necesario fijar para definir el estado del sistema es:

$$V = P(N + 1) - (P - 1)(N + 2) = N - P + 2 \quad 5.9.$$

Relación conocida como “Regla de las fases”.

5.2. EQUILIBRIO DE DOS FASES

Es el sistema heterogéneo más simple y se presenta con frecuencia en la práctica, por ejemplo líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido, sólido-vapor. En el primer caso,

$$\begin{aligned} T^L = T^V = T; \quad P^L = P^V = P \quad \text{y} \\ \mu_i^L(T, P, x_i) = \mu_i^V(T, P, y_i) \quad i = 1, \dots, N \end{aligned} \quad \begin{array}{l} 5.1 \\ 0. \end{array}$$

en que x_i son las fracciones molares de los componentes en la fase líquida e y_i en la fase vapor.

Como μ_i no tiene significado físico directo se prefiere utilizar la fugacidad:

$$\mu_i^{0L} + RT \ln \frac{f_i^L}{f_i^{0L}} = \mu_i^{0V} + RT \ln \frac{f_i^V}{f_i^{0V}}$$

Pero si el estado de referencia es el líquido puro a P y T:

$$\mu_i^{0L} = \mu_i^{0V} + RT \ln \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0V}} \quad \begin{array}{l} 5.1 \\ 1. \end{array}$$

Entonces,

$$f_i^L(P, T, x_i) = f_i^V(P, T, y_i) \quad \begin{array}{l} 5.1 \\ 2. \end{array}$$

Las fugacidades pueden expresarse en función de cantidades medibles como P, T, x_i e y_i a través de los coeficientes de fugacidad y de actividad, así

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i^L x_i f_i^{0L} = \gamma_i^V y_i f_i^{0V} \quad \begin{array}{l} 5.1 \\ 3. \end{array}$$

En ciertos casos es conveniente usar las razones de equilibrio, K_i definidas como

$$K_i = \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0V}} = \frac{\gamma_i^V y_i}{\gamma_i^L x_i} \quad \begin{array}{l} 5.1 \\ 4. \end{array}$$

Los K_i son independientes de los y_i y x_i , dependiendo solo de P y T. Valores de K_i en términos de Tr, Pr y zc vienen en la Tabla 13 del apéndice.

5.2.1. Equilibrio Líquido – Vapor. Ambas fases ideales

Esta situación no es frecuente y se presenta solo cuando los componentes son químicamente similares y a bajas presiones. En este caso $\gamma_i^V = \gamma_i^L$, luego

$$f_i^V = y_i f_i^{0V} = \varphi_i P y_i \quad 5.1$$

5.

$$f_i^L = x_i f_i^{0L} = x_i \varphi_i^S P_i^S \exp \int_{P_i^S}^P \frac{v_i^{0L}}{RT} dP \quad 5.1$$

6.

en que $\varphi_i = f_i^{0V} / P$ puede calcularse de la Tabla 9 para sustancias puras, así como φ_i^S de las tablas de saturación. En el equilibrio,

$$f_i^V = f_i^L = y_i f_i^{0V} = x_i f_i^{0L} = \varphi_i P y_i = x_i \varphi_i^S P_i^S \exp \int_{P_i^S}^P \frac{v_i^{0L}}{RT} dP \quad 5.1$$

7.

En términos de K_i , para fases ideales:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0V}} \quad 5.1$$

8.

Esta relación es muy usada en mezclas de hidrocarburos homólogos, independiente que los vapores se comporten como gases ideales o no.

Si los vapores se consideran gases ideales (a bajas presiones), $\varphi_i = \varphi_i^S = 1$ y $f_i^{0V} = P$, luego:

$$f_i^V = f_i^L = y_i P = P_i = x_i P_i^S \exp \int_{P_i^S}^P \frac{v_i^{0L}}{RT} dP \quad 5.1$$

9.

A presiones bajas a moderadas y temperaturas inferiores al punto de ebullición, el término exponencial (factor de Poyting) tiende a la unidad, así

$$P_i = y_i P = x_i P_i^S \quad 5.2$$

0.

La primera igualdad corresponde a la ley de Dalton y la segunda a la ley de Raoult.

En un sistema binario,

$$P_1 = P_1^S x_1 = P y_1 \quad \text{y} \quad P_2 = P_2^S x_2 = P_2^S (1 - x_1) = P y_2 \quad \begin{array}{l} 5.2 \\ 1. \end{array}$$

Además,

$$P = P_1 + P_2 = P_2^S + x_1 (P_1^S - P_2^S) \quad \begin{array}{l} 5.2 \\ 2. \end{array}$$

Luego, a T constante P_1 , P_2 y P son funciones lineales de x_1 (Figura 5.1).

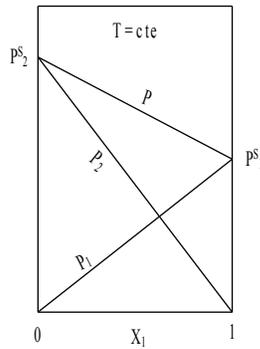


Figura 5.1. Diagrama $P-x_1$

De la ecuación 5.22,

$$x_1 = \frac{P - P_2^S}{P_1^S - P_2^S}$$

Reemplazando en 5.21 y ordenando,

$$P = \frac{P_1^S P_2^S}{P_1^S - y_1 (P_1^S - P_2^S)} \quad \begin{array}{l} 5.2 \\ 3. \end{array}$$

Esta relación muestra que P no es una función lineal de y_1 lo que demuestra que la composición del vapor es diferente a la del líquido, a igual P y T :

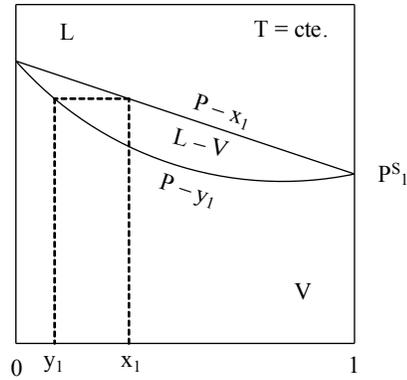


Figura 5.2. Diagrama $P - x_1, y_1$

En el diagrama $P-x_1, y_1$ de la Figura 5.2 se distinguen 3 regiones: la superior corresponde a la fase líquida, la inferior al vapor y la intermedia al equilibrio líquido-vapor. La línea $P-x_1$ es la curva de puntos de burbuja y representa los puntos a los cuales empieza a hervir el líquido. La línea $P-y_1$ es la curva de puntos de rocío o puntos de condensación del vapor.

De:

$$P \cdot y_1 = P_1^S \cdot x_1 \quad y \quad P = P_2^S + x_1 (P_1^S - P_2^S)$$

se llega a:

$$y_1 = \frac{x_1 \cdot P_1^S}{P_2^S + x_1 (P_1^S - P_2^S)} \quad \begin{array}{l} 5.2 \\ 4. \end{array}$$

Definiendo la volatilidad relativa por

$$\alpha_{12} = \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2} \quad \begin{array}{l} 5.2 \\ 5. \end{array}$$

Para soluciones ideales,

$$\alpha_{12} = \frac{P_1^S}{P_2^S} \quad \begin{array}{l} 5.2 \\ 6. \end{array}$$

Entonces,

$$y_1 = \frac{\alpha_{12} x_1}{1 + x_1 (\alpha_{12} - 1)} \quad \begin{array}{l} 5.2 \\ 7. \end{array}$$

La ventaja de usar α_2 en la ecuación 5.27, en vez de las presiones de vapor en la ecuación 5.24, es que ella depende menos de T que P_1^s y P_2^s . En general, $P_1^s \neq P_2^s$, luego y_i es diferente de x_i , diferencia que se aprovecha para separar una mezcla por destilación.

A presión constante, de la ecuación 5.22,

$$x_1 = \frac{P - P_2^s(T)}{P_1^s(T) - P_2^s(T)} = x_1(T) \quad 5.28.$$

$$y_1 = \frac{P_1^s(T) \cdot x_1(T)}{P} = y_1(T) \quad 5.29.$$

Estas últimas ecuaciones son muy usadas en destilación porque se trabaja a presión constante y T varía de plato a plato. En las Figuras 5.3 y 5.4 se muestran las relaciones entre y_i - x_i y T- x_i , y_i .

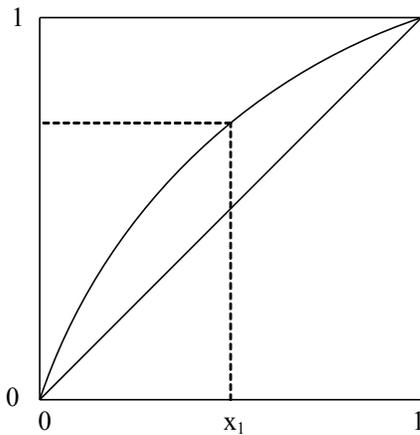


Figura 5.3. Diagrama $x - y$

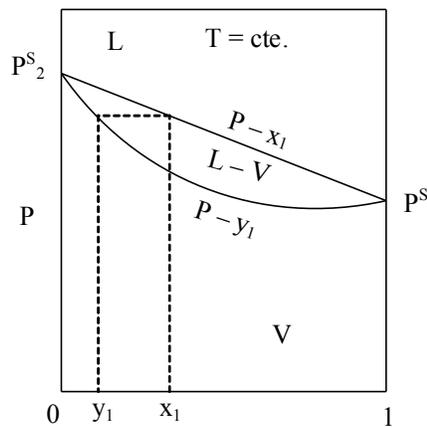


Figura 5.4. Diagrama $T - x, y$

5.2.2. Cálculo de punto de burbuja

En este problema se conoce P y todos los x_i , debiéndose determinar T y los y_i . El método es el siguiente:

- 1) Suponer T comprendido entre los puntos de ebullición de los componentes puros: $T = T_0$.
- 2) Calcular los P_i^s con expresiones empíricas:

$$\ln P_i^S = a + \frac{b}{c+T} + dT + \dots$$

3) Calcular los $y_i = x_i \cdot P_i^S / P$.

4) Calcular $\sum y_i = S$ y comparar con 1. Si (S-1) es mayor que una cantidad ε tan pequeña como se desee, se modifica T.

5) Modificar T mediante método de interpolación de Newton (Figura 5.5):

Se elige un T cualquiera $T = T_0$ y se calcula S_0 :

$$S_0 = \sum x_i P_i^S(T_0) / P = S_0(T_0)$$

En el punto S_0, T_0 se calcula la pendiente S'_0 y con ella T_1 :

$$S'_0 = \left(\frac{dS}{dT} \right)_0 = \frac{S_0 - 1}{T_0 - T_1} = \frac{1}{P} \sum x_i \left(\frac{dP_i^S}{dT} \right)_0$$

y

$$T_1 = T_0 - \frac{S_0 - 1}{S'_0}$$

Con T_1 se calcula S_1 y S'_1 y una nueva temperatura T_2 hasta que S tienda a 1.

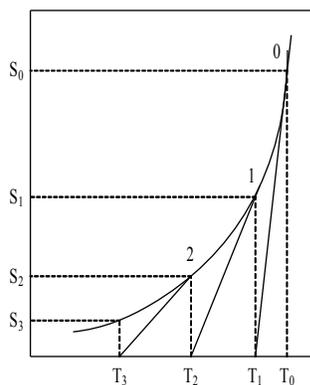


Figura 5.5. Método de interpolación

Un camino alternativo para modificar T se muestra en la Figura 5.6. Así,

$$\frac{S_0 - S_1}{T_0 - T_1} = \frac{S_0 - 1}{T_0 - T_2} = \frac{S_1 - 1}{T_1 - T_2}$$

$$T_2 = T_1 - \frac{(T_0 - T_1)(S_1 - 1)}{S_0 - S_1}$$

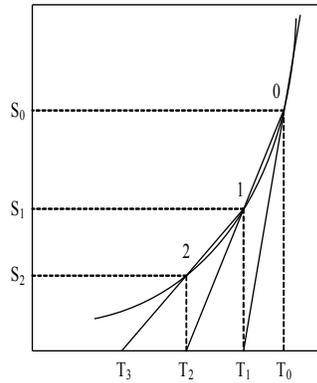


Figura 5.6. Método de interpolación

En este método es necesario determinar previamente T_1 con la pendiente S'_0 .

Para el procedimiento descrito, el diagrama de bloques del programa computacional es el que se indica en la Figura 5.7.

5.2.3. Equilibrio fase líquida no ideal - fase vapor ideal

A presiones bajas y moderadas y si no se presentan interacciones moleculares altas, es posible suponer que la fase vapor en equilibrio se comporta como solución ideal. Esta situación es muy común en la práctica. En tal caso,

$$f_i^V = y_i \cdot f_i^{0V} = \varphi_i \cdot y_i \cdot P \quad 5.3$$

0.

y

$$f_i^L = x_i \cdot \varphi_i^S \cdot P_i^S \cdot \gamma_i \cdot \exp \int_{P_i^S}^P \frac{V_i^{0L}}{RT} dP \quad 5.3$$

1.

Si la presión es baja

$$f_i^L = x_i \cdot \varphi_i^S \cdot P_i^S \cdot \gamma_i$$

5.3
2.

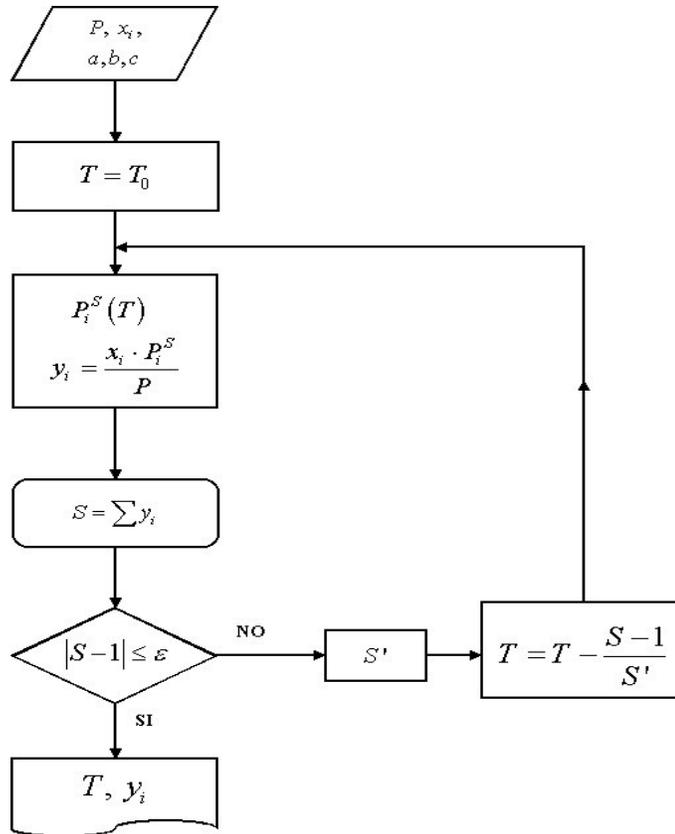


Figura 5.7. Diagrama de bloques

En el equilibrio,

$$\varphi_i \cdot y_i \cdot P = x_i \cdot \varphi_i^S \cdot P_i^S \cdot \gamma_i$$

5.3
3.

en que $\varphi_i = f_i^{0V} / P$ y φ_i^S se pueden evaluar con tablas de desviaciones de sustancias puras y γ_i con un modelo de predicción adecuado.

Otro método de cálculo del equilibrio sería a través de los K_i :

$$\gamma_i \cdot x_i \cdot f_i^{0L} = y_i \cdot f_i^{0V}$$

5.3
4.

y

$$K_i = \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0V}} = \frac{y_i}{\gamma_i \cdot x_i} \quad \begin{matrix} 5.3 \\ 5. \end{matrix}$$

Así,

$$y_i = K_i \cdot \gamma_i \cdot x_i \quad \begin{matrix} 5.3 \\ 6. \end{matrix}$$

Si los componentes de la fase vapor se comportan como gases ideales y a presiones moderadas y bajas:

$$f_i^V = y_i \cdot P = P_i \quad \begin{matrix} 5.3 \\ 7. \end{matrix}$$

y

$$f_i^L = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^S = P_i \quad \begin{matrix} 5.3 \\ 8. \end{matrix}$$

De donde,

$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i \cdot P_i^S} \quad \begin{matrix} 5.3 \\ 9. \end{matrix}$$

De la última expresión se deduce que si $\gamma_i > 1$, el sistema presenta desviaciones positivas de la ley de Raoult y si $\gamma_i < 1$, desviaciones negativas. Entre los primeros sistemas están aquellos en los que hay menor atracción entre moléculas diferentes que iguales originando una presión parcial P_i mayor que la dada por la ley de Raoult. Los sistemas cuyas moléculas diferentes se atraen con mayor fuerza que entre los iguales muestran desviaciones negativas.

Se verán ejemplos de sistemas binarios con desviaciones positivas y negativas.

i) Desviaciones positivas moderadas: Acetona (A) – Agua (W)

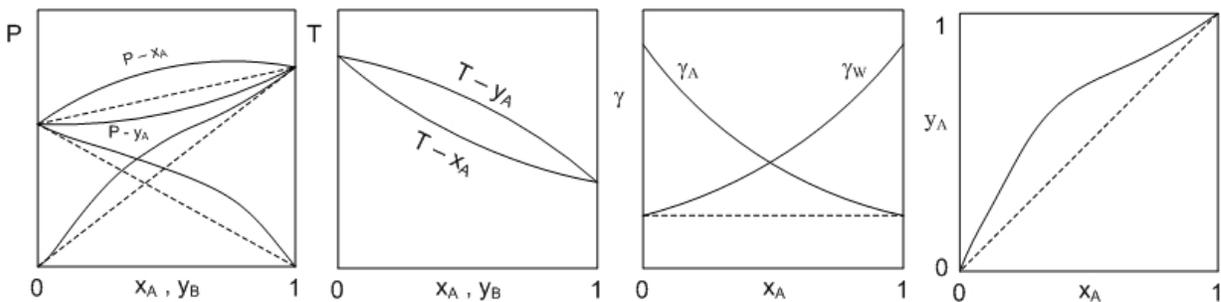


Figura 5.8. Diagrama del sistema Acetona (A) - Agua(W)

ii) Desviaciones altas en sistemas con presiones de vapor similares. Muestran una presión total máxima y un punto de ebullición mínimo. En ese punto, llamado azeótropo, $x = y$: Acetona (A) – Sulfuro de carbono (S).

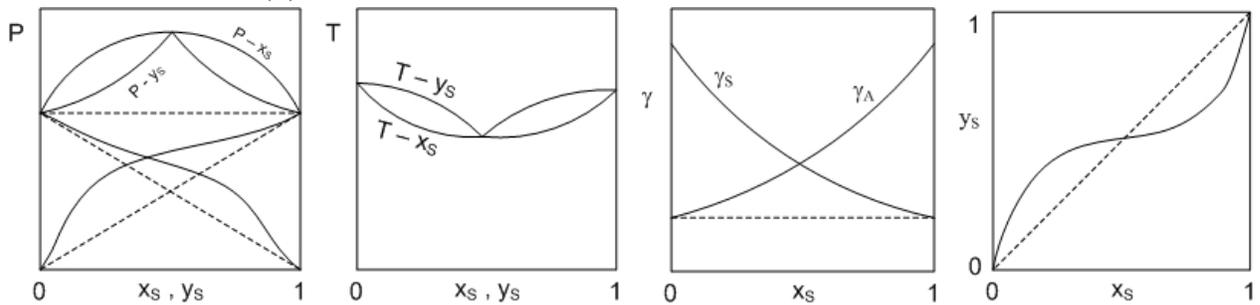


Figura 5.9. Diagrama del sistema Acetona (A) – Sulfuro de carbono(S)

iii) Desviaciones muy altas en sistemas cuyos componentes son parcialmente miscibles, formando dos capas de líquido. La presión total presenta un máximo plano (heteroazeotropía): Anilina (A) – Agua (W).

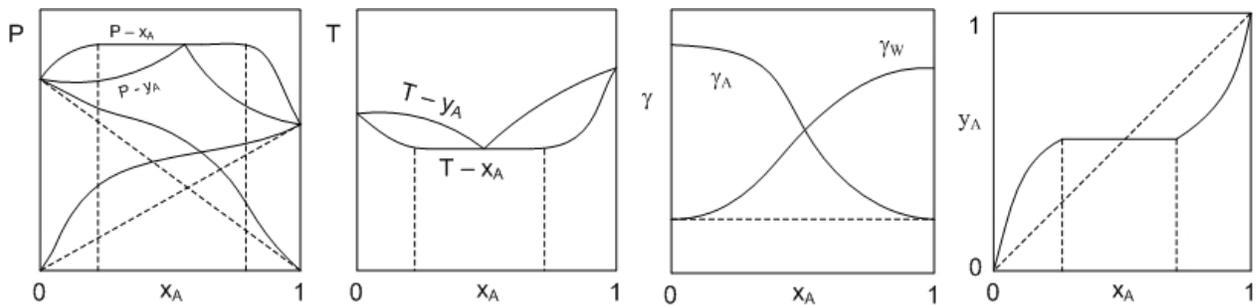


Figura 5.10. Diagrama del sistema Anilina (A) – Agua(W)

iv) Desviaciones negativas altas. Forman azeótropos con P total mínima y punto de ebullición máximo: Acetona (A) – Cloroformo.

Tanto los sistemas con desviaciones positivas o negativas tienden a la idealidad cuando la fracción molar del componente respectivo tiende a 1 por lo cual,

$$P_i \rightarrow x_i \cdot P_i^s \quad y \quad \gamma_i \rightarrow 1 \quad \begin{array}{l} 5.4 \\ 0. \end{array}$$

Por otro lado, cuando $x_i \rightarrow 0$ hay una relación lineal entre P_i y x_i , corriendo lo mismo para γ_i :

$$P_i = H \cdot x_i \quad \begin{array}{l} 5.4 \\ 1. \end{array}$$

donde H es la constante de Henry, distinta de P_i^s , y que depende de la temperatura y naturaleza del sistema.

Estas dos características (cuando $\gamma_i \rightarrow 1$ y $x_i \rightarrow 0$) sirven para comprobar datos experimentales, que en esas regiones son difíciles de obtener. Por esto, no debe darse confianza a valores aislados de γ_i en soluciones muy diluidas o concentradas en “i”.

5.2.4. Cálculo del punto de burbuja

Para determinar T y los y_i de un sistema en equilibrio, conocido P y los x_i , se sigue el procedimiento que a continuación se muestra:

- i) Suponer un valor de $T = T_0$
- ii) Calcular los γ_i y P_i^s con las expresiones ya vistas.
- iii) Calcular los $y_i = \gamma_i \cdot P_i^s \cdot x_i / P$
- iv) Calcular $S = \sum y_i$ y comparar con la unidad.
- v) Si $S \neq 1$ modificar T por método de Newton hasta que S se aproxime a 1 tanto como se desee.

El diagrama de bloques para el programa computacional es similar al visto para sistemas con ambas fases ideales.

5.2.5. Equilibrio líquido - vapor. Ambas fases no ideales

Para estos sistemas se debe plantear la condición de equilibrio general:

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i \varphi_i^s P_i^s \exp \int_{P_i^s}^P \frac{v_i^{0L}}{RT} dP \quad \begin{array}{l} 5.4 \\ 2. \end{array}$$

En este caso $\varphi_i \neq f_i^{0V} / P$ por lo que no puede evaluarse con las tablas de sustancias puras sino mediante alguna ecuación de estado:

$$\varphi_i = \varphi_i^0 \exp \int_0^P \left(\frac{\bar{V}_i - v_i^{0V}}{RT} \right) dP \quad \begin{array}{l} 5.4 \\ 3. \end{array}$$

Los valores de γ_i se obtienen con los modelos propuestos y φ_i^s de ecuaciones o tablas para sustancias puras.

5.2.6. Cálculo del punto de burbuja

Método para calcular T y los y_i , dado P y los x_i de un sistema en equilibrio:

i) Suponer $T = T_0$ y hacer todos los $\varphi_i = 1$

ii) Calcular los γ_i , φ_i , P_i^S y los v_i^{OL}

iii) Calcular los

$$y_i = \frac{\gamma_i x_i \varphi_i^S P_i^S \exp \left[\frac{v_i^{OL} (P - P_i^S)}{RT} \right]}{\varphi_i P}$$

haciendo $\varphi_i = 1$ para la primera iteración.

iv) Calcular $S_0 = \sum y_i$ y comparar con 1 para la primera iteración.

v) Con los y_i calculados se obtienen los φ_i

vi) Con los φ_i se calculan nuevos y_i y $S_1 = \sum y_i$

vii) S_1 se compara con S_0 y se varían los φ_i hasta constancia de S: $|S_n - S_{n-1}| \leq \varepsilon_1$

viii) Se compara S con 1: $|S_n - 1| \leq \varepsilon_2$. Si $S \neq 1$ se cambia T hasta que se aproxime a la unidad.

El diagrama de bloques se muestra en la Figura 5.11.

5.2.7. Estimación de parámetros de los modelos para γ_i

Esta estimación generalmente se hace con datos experimentales de sistemas líquido vapor.

a) Datos en los extremos. Se usará como ejemplo la ecuación de van Laar.

$$\ln \gamma_1 = \frac{AB^2 x_2^2}{(Ax_1 + Bx_2)^2} \quad 5.4$$

Con:

$$A = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1 \quad 4.$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A^2 B x_1^2}{(Ax_1 + Bx_2)^2} \quad 5.4$$

Con:

$$B = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln \gamma_2 \quad 5.$$

$$P = \gamma_1 x_1 P_1^S + \gamma_2 x_2 P_2^S \quad 5.4$$

6.

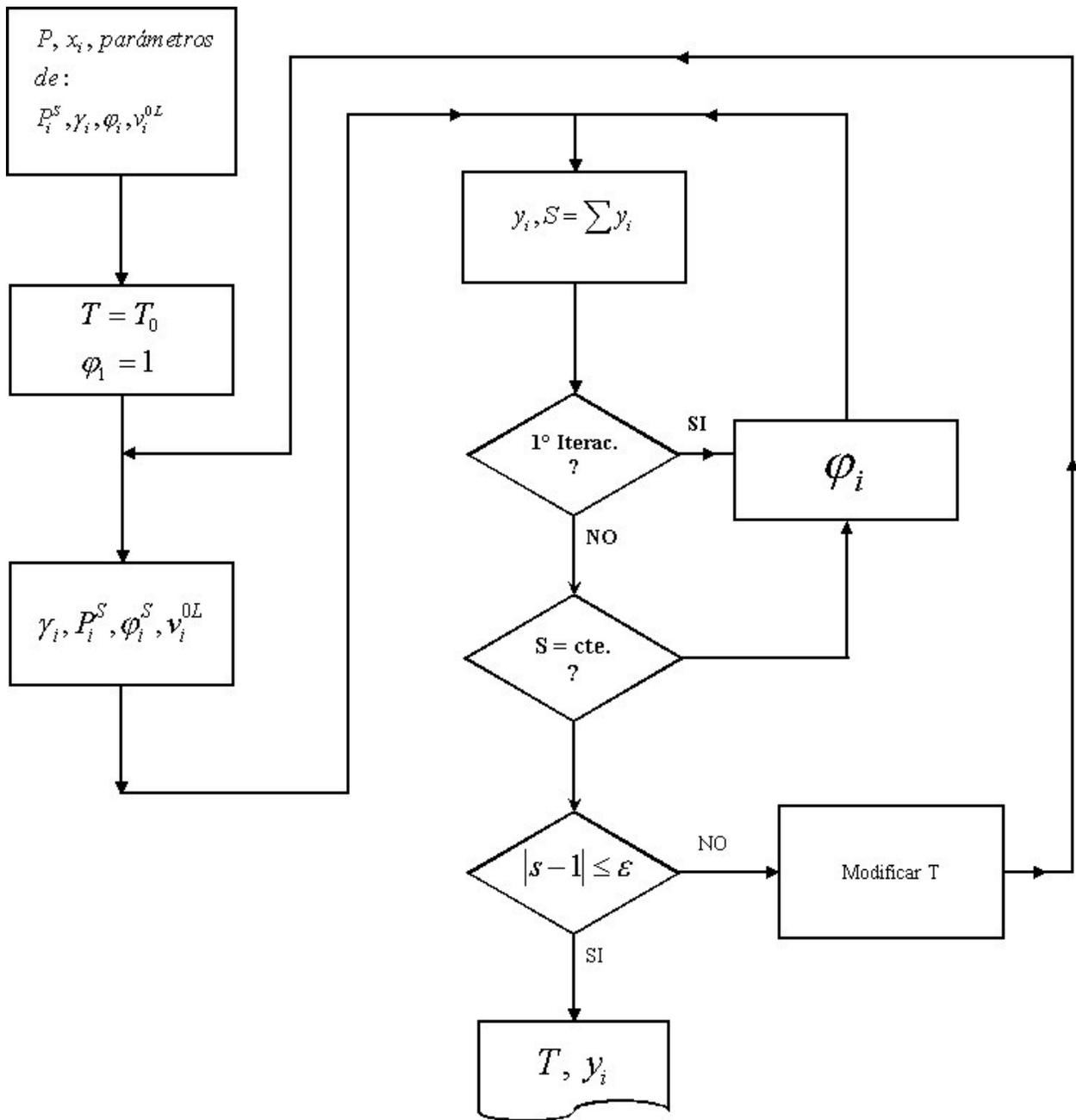


Figura 5.11. Diagrama de bloque

y de aquí,

$$\gamma_1 = \frac{P - \gamma_2 x_2 P_2^S}{\gamma_1 x_1}$$

5.4
7.

Cuando $x_2 \rightarrow 1$, $\gamma_2 \rightarrow 1$, así:

$$\gamma_1 \approx \frac{P - x_2 P_2^S}{\gamma_1 x_1} \quad \begin{array}{l} 5.4 \\ 8. \end{array}$$

Dándose valores de x_1 pequeños, se calculan valores de γ_1 y se grafican versus x_1 , extrapolando para $x_1 = 0$, allí $A = \ln \gamma_1$. El mismo procedimiento se sigue para evaluar B. Con estos valores de A y B se calcula γ_2 para x_1 pequeños mediante la ecuación de van Laar y se calculan los nuevos γ_1 . Se repite el procedimiento hasta que los valores de A y B no varíen mucho.

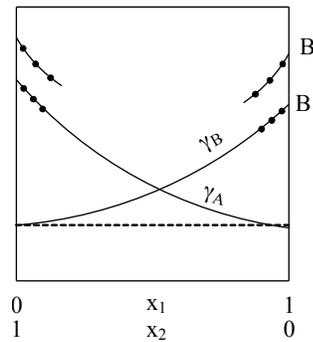


Figura 5.12. Diagrama $\gamma - x$

b) **Datos intermedios.** Se calculan los γ_1 y γ_2 con:

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_1^S} \quad \text{y} \quad \gamma_2 = \frac{y_2 P}{x_2 P_2^S} \quad \begin{array}{l} 5.4 \\ 9. \end{array}$$

A y B se obtienen de la ecuación de van Laar, dividiendo $\ln \gamma_1$ con $\ln \gamma_2$:

$$\frac{\ln \gamma_1}{\ln \gamma_2} = \frac{B}{A} \cdot \frac{x_2^2}{x_1^2}$$

Así,

$$\frac{B}{A} \cdot \frac{x_2}{x_1} = \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \quad \begin{array}{l} 5.5 \\ 0. \end{array}$$

Reemplazando en las ecuaciones de van Laar,

$$A = \left(1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1} \right)^2 \ln \gamma_1 \quad \begin{array}{l} 5.5 \\ 1. \end{array}$$

$$B = \left(1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \right)^2 \ln \gamma_2 \quad \begin{array}{l} 5.5 \\ 2. \end{array}$$

Como A y B dependen de T, se necesitan valores de $x_i - y_i$ a diferentes T para obtener los parámetros de las relaciones:

$$A = a + a'/T \quad \begin{array}{l} 5.5 \\ 3. \end{array}$$

$$B = b + b'/T \quad \begin{array}{l} 5.5 \\ 4. \end{array}$$

c) **Datos azeotrópicos.** En el caso que se presenten puntos azeotrópicos,

$$x_1 = y_1 \quad \text{y} \quad x_2 = y_2 \quad \begin{array}{l} 5.5 \\ 5. \end{array}$$

Así,

$$\gamma_1 = \frac{P}{P_1^s} \quad \text{y} \quad \gamma_2 = \frac{P}{P_2^s} \quad \begin{array}{l} 5.5 \\ 6. \end{array}$$

Con γ_1 y γ_2 se determinan A y B como el caso anterior.

5.2.8. Destilación “Flash”

Consiste en separar una mezcla por expansión en una cámara cerrada como se esquematiza en la figura 5.13.

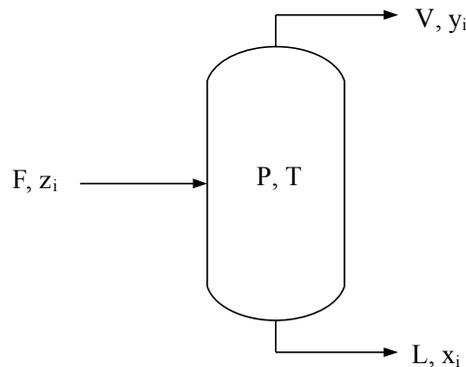


Figura 5.13. Destilación “flash”

Balance de masa:

$$F = V + L \quad \begin{array}{l} 5.5 \\ 7. \end{array}$$

$$Fz_i = Vy_i + Lx_i \quad \begin{array}{l} 5.5 \\ 8. \end{array}$$

$$Fz_i = Vy_i \left(1 + \frac{L/V}{y_i/x_i} \right) = Lx_i \left(1 + \frac{y_i/x_i}{L/V} \right) \quad \begin{array}{l} 5.5 \\ 9. \end{array}$$

$$Vy_i = \frac{Fz_i}{1 + \frac{L/V}{y_i/x_i}} \quad \begin{array}{l} 5.6 \\ 0. \end{array}$$

$$\sum Vy_i = V = \sum \frac{Fz_i}{1 + \frac{L/V}{y_i/x_i}} \quad \begin{array}{l} 5.6 \\ 1. \end{array}$$

y

$$L = F - V$$

En estos casos generalmente se conoce F, z_i , P y T y se pide calcular V, L, x_i e y_i .

Para el cálculo, se determina y_i/x_i por los métodos ya vistos según sean soluciones ideales o no (por ejemplo, usar $K_i = y_i/x_i$); supone L/V y se calcula L o V, comprobándose el resultado con la ecuación (5.57).

5.2.9. Ejemplo 5.1

100 Kmol/h de una mezcla líquida con 65% molar de Acetona (CH_3COCH_3) y 35% de Ácido Acético ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) a 25°C se va a separar en una columna de destilación, a 1 atm. El vapor que sale por la cabeza de la columna pasa a un condensador donde se separa como líquido un 80% de él y el 20% de vapor restante se recicla. Este condensado contiene un 99% molar de Acetona (A) y sale como producto. Desde el hervidor de la columna sale un flujo que contiene 10% molar de Acetona (A) y 90% molar de Ácido Acético (AA).

Datos:

$$C_{p,\text{liquidos}} = 30 \text{ Kcal/Kmol}^\circ\text{C};$$

$$C_{p,\text{vapores}} = 20 \text{ Kcal/Kmol}^\circ\text{C};$$

$\Delta h_v = 7000 \text{ Kcal/Kmol}$, para ambos componentes;

$$\ln P_A^S = 16,7 - \frac{2941}{t + 237}; \quad \ln P_{AA}^S = 16,8 - \frac{3406}{t + 217}; \quad t, ^\circ\text{C} \quad P^S, \text{mmHg}$$

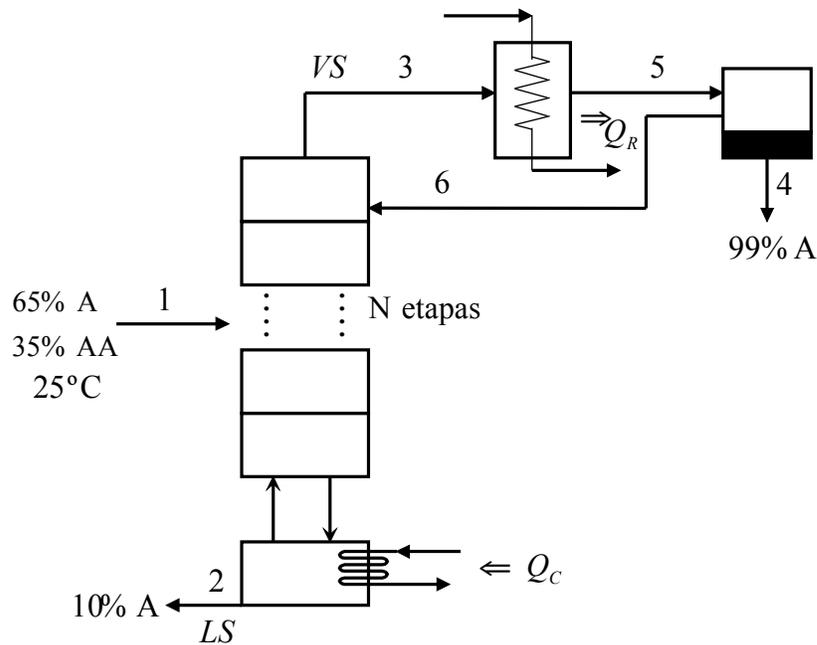
Calcular:

- Flujo de vapor de calefacción de 100 psia.
- Flujo de agua de refrigeración si entra a 20°C y sale a 40°C.
- Temperatura del hervidor y condensador.
- Número de platos teóricos de la columna.

Nota: Indicar todas las consideraciones y suposiciones que le resulten convenientes.

Solución:

El diagrama del equipo se muestra en la figura siguiente.



Suposiciones:

- Ambas fases ideales, por ser componentes homólogos: $\gamma^V = \gamma^L = 1$
- Gases ideales porque la presión de trabajo es baja (1 atm): $\varphi_i = \varphi_i^S = 1$

Balance de masa total:

$$w_1 = w_2 + w_4 = 100$$

Balance de masa para A:

$$0.65 \cdot 100 = 0.99 \cdot w_4 + 0.1 \cdot w_2 = 65$$

Luego, se tiene:

$$65 = 0.99 \cdot (100 - w_2) + 0.1 \cdot w_2 = 99 - 0.99 \cdot w_2 + 0.1 \cdot w_2$$

Entonces despejando w_2 se tiene:

$$w_2 = 38,2 \text{ Kmol/h} \quad y \quad w_4 = 61,8 \text{ Kmol/h}$$

Balance de masa total al condensador:

$$w_3 = w_4 + w_6 = 61,8 + w_6$$

Balance de masa para A en el condensador:

$$w_3 \cdot y_{3,A} = 0,99 \cdot w_4 + y_{6,A} \cdot w_6$$

$$w_3 \cdot y_{3,A} = 61,18 + y_{6,A} \cdot w_6$$

pero como $w_4 = 0,8 \cdot w_3$, entonces:

$$w_3 = w_4 / 0,8 = 77,25 \text{ Kmol / h}$$

$$w_6 = 0,2 \cdot w_3 = 15,45 \text{ Kmol / h}$$

Luego, se tiene:

$$77,25 \cdot y_{3,A} = 61,18 + 15,45 \cdot y_{6,A} \quad (\text{a})$$

Balance de energía total:

$$100 \cdot h_1 + Q_C = w_4 \cdot h_4 + w_2 \cdot h_2 + Q_R$$

Además, para estado de referencia $t = 25^\circ\text{C}$.

$$h_1 = 30 \cdot (25 - 25) = 0$$

$$h_4 = 30 \cdot (t_4 - 25) = 30 \cdot t_4 - 750$$

$$h_2 = 30 \cdot (t_2 - 25) = 30 \cdot t_2 - 750$$

Entonces en el balance de energía se tiene:

$$Q_C = 61,8 \cdot (30 \cdot t_4 - 750) + 38,2 \cdot (30 \cdot t_2 - 750) + Q_R$$

$$Q_C = 1854 \cdot t_4 + 1146 \cdot t_2 - 75000 + Q_R \quad (\text{b})$$

Balance de energía al condensador:

$$w_3 \cdot h_3 = w_4 \cdot h_4 + w_6 \cdot h_6 + Q_R$$

Además, para el estado de referencia $t = 25^\circ\text{C}$.

$$h_3 = 20 \cdot (t_3 - 25) + 7000 = 20 \cdot t_3 + 6500$$

$$h_4 = 30 \cdot t_4 - 750$$

pero $T_6 = T_4$, entonces se tiene que:

$$h_6 = 20 \cdot (t_6 - 25) + 7000 = 20 \cdot t_6 + 6500 = 20 \cdot t_4 + 6500$$

Realizando las siguientes operaciones:

$$77,25 \cdot (20 \cdot t_3 + 6500) = 61,8 \cdot (30 \cdot t_4 - 750) + 15,45 \cdot (20 \cdot t_4 + 6500) + Q_R$$

$$1545 \cdot t_3 + 502125 = 1854 \cdot t_4 - 46350 + 309 \cdot t_4 + 100425 + Q_R$$

Se obtiene:

$$1545 \cdot t_3 = 2163 \cdot t_4 - 448050 + Q_R \quad (c)$$

En el condensador-separador:

$$x_{4A} \cdot P_A^S = y_{6A} \cdot P$$

$$y_A = \frac{0,99 \cdot P_A^S}{760} \quad y_{AA} = \frac{0,01 \cdot P_{AA}^S}{760}$$

$$760 = 0,99 \cdot P_A^S + 0,01 \cdot P_{AA}^S \quad (d)$$

Iterando con la ecuación (d) (dándose T_4 y calculando P), se tiene:

T₄ °C	60	61	59	55	56	55,5	55,41
P, mm Hg	888	918	859	750	775	762	759,9

Luego

$$t_4 = 55,4 \text{ °C}; \quad P_A^S = 766,78 \text{ mm Hg}; \quad P_{AA}^S = 73,46 \text{ mm Hg}; \quad y_{6A} = 0,999$$

En (a), se tiene:

$$y_{3A} = \frac{(15,45 \cdot 0,999 + 61,18)}{77,25} = 0,992$$

Ahora en (c):

$$1545 \cdot T_3 = Q_R - 328198 \quad (e)$$

Como:

$$x_A = \frac{y_A \cdot P}{P_A^S} \quad x_{AA} = \frac{y_{AA} \cdot P}{P_{AA}^S}$$

Así:

$$1 = \frac{0,992 \cdot 760}{P_A^S} + \frac{0,008 \cdot 760}{P_{AA}^S} = A$$

Iterando (dándose T_3) y obteniendo A, entonces:

T_3 °C	55,1	55,0	55,2	55,3	57	57,5	57,25
A	1,078	1,082	1,074	1,070	1,008	0,991	0,9994

En (e), se obtiene:

$$Q_R = 1545 \cdot 57,25 + 328198 = 416649 \text{ Kcal/h}$$

Y en (b):

$$Q_C = 1854 \cdot 55,41 + 1146 \cdot t_2 - 75000 + 416649$$

$$Q_C = 444379 + 1146 \cdot t_2$$

En el hervidor:

$$760 = 0,1 \cdot P_A^S + 0,9 \cdot P_{AA}^S$$

Iterando para obtener T_2 , se tiene:

T_2 °C	90	95	100	105	103	104	103,99
P, mm Hg	492,7	577,5	674	783	734	760,2	760

Luego:

$$t_2 = 104 \text{ °C}$$

$$Q_C = 563563 \text{ Kcal/h}$$

Determinación del número de etapas.

Para una primera etapa se tiene que:

$$y_A = \frac{0,1 \cdot P_A^S}{760} = 0,423$$

$$P = 0,423 \cdot P_A^S + 0,577 \cdot P_{AA}^S = 760$$

T °C	75	78	77	77,5	77,3
P, mm Hg	707	778	754	765,7	760,9

Entonces:

$$y_A = \frac{0,423 \cdot P_A^S}{760} = 0,86$$

Para una segunda etapa se tiene:

$$P = 0,86 \cdot P_A^S + 0,14 \cdot P_{AA}^S = 760$$

T °C	70	65	60	59	59,5	59,1
P, mm Hg	1083	923	783	757,1	770	759,7

Entonces:

$$y_A = \frac{0,86 \cdot P_A^S}{760} = 0,984$$

Para una tercera etapa se tiene que:

$$P = 0,984 \cdot P_A^S + 0,016 \cdot P_{AA}^S = 760$$

T °C	58	57	55	56	55,6
P, mm Hg	826	798	745	771	760,6

Entonces:

$$y_A = \frac{0,984 \cdot P_A^S}{760} = 0,997 \approx 0,992$$

El valor obtenido se acerca bastante al deseado, por lo tanto son 3 de etapas (o platos) los que posee el destilador.

5.2.10. Ejemplo 5.2

La energía libre de exceso por mol para sistemas binarios formados por líquidos no muy diferentes se representa por la ecuación:

$$g^E/RT = A \cdot x_1 \cdot x_2$$

donde A es solo función de T. Para tales sistemas la razón de presiones de vapor de los componentes puros es aproximadamente constante. Para esta razón R, determine el intervalo de valores de A, expresado como función de R, para el cual aparece un azeótropo.

Para un sistema dado, existen los siguientes datos:

A 30°C:

$$g^E/RT = 0,5 \cdot x_1 \cdot x_2$$

A 50°C:

$$g^E/RT = 0,415 \cdot x_1 \cdot x_2$$

A 70°C:

$$g^E/RT = 0,33 \cdot x_1 \cdot x_2$$

Las presiones de vapor de los componentes se calculan con:

$$\ln P_1^S = 18,1 - \frac{4050}{T} \quad \ln P_2^S = 18,37 - \frac{4050}{T}$$

con P^S en mm Hg y T en K.

Para una presión total de 750 mm Hg determine si este sistema forma un azeótropo.

Otra fuente bibliográfica informa que el calor de mezclado en la fase líquida a 50 °C viene dado por:

$$\Delta h/RT = (1,02 + 0,112 \cdot x_1) \cdot x_1 \cdot x_2$$

Indique si esta ecuación es algebraicamente congruente con la ecuación de g^E/RT .

Solución:

a)

$$g^E/RT = A \cdot x_1 \cdot x_2 / n$$

$$n \cdot g^E/RT = A \cdot x_1 \cdot x_2 / \left. \frac{\partial}{\partial n_1} \right|_{n_2, T, P}$$

Entonces

$$\ln \gamma_1 = A \cdot x_2^2 \quad \text{y} \quad \ln \gamma_2 = A \cdot x_1^2$$

En el equilibrio:

$$P \cdot y_1 = x_1 \cdot P_1^S \cdot \gamma_1 \quad \text{y} \quad P \cdot y_2 = x_2 \cdot P_2^S \cdot \gamma_2$$

Si es un punto azetrópico:

$$\left. \begin{array}{l} P = P_1^S \cdot \gamma_1 \\ P = P_2^S \cdot \gamma_2 \end{array} \right|$$

$$1 = R \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

$$\ln R = \ln \gamma_1 / \gamma_2 = A \cdot x_1^2 - A \cdot x_2^2 = A \cdot (x_1^2 - 1 + 2 \cdot x_1 - x_1^2)$$

$$A = \frac{\ln R}{2 \cdot x_1 - 1}$$

$$\text{Si } x_1 = 1 \quad A = \ln R$$

$$x_1 = 0 \quad A = -\ln R$$

b)

$$\ln P = \ln P_1^S + \ln \gamma_1 = \ln P_2^S + \ln \gamma_2$$

Entonces se tiene que:

$$\ln P = \ln 750 = 18,1 - \frac{4050}{T} + A \cdot x_1^2 = 18,37 - \frac{4050}{T} + A \cdot x_1^2$$

$$18,37 - 18,1 = 0,27 = A \cdot (1 - 2 \cdot x_1 + x_1^2 - x_1^2) = A - 2 \cdot A \cdot x_1$$

$$A = \frac{0,27}{1 - 2 \cdot x_1}$$

Pero como:

$$\ln 750 = 6,6201 = 18,37 - \frac{4050}{T} + A \cdot x_1^2$$

Suponiendo

$$A = a + \frac{b}{T}$$

Con los datos entre 30 y 70 °C:

$$a = -14,3 \quad b = 470,85$$

$$A = -14,3 + \frac{470,85}{T}$$

Ahora despejando x_1 :

$$x_1 = \frac{1 - 0,27/A}{2}$$

y expresando A en función de T se llega a:

$$T^2 - 518,027 \cdot T + 15.972,51 = 0$$

Entonces a $T = 485 \text{ K}$ se forma un azeótropo.

c) De la relación:

$$\left(\frac{\partial g^E/RT}{\partial T} \right)_{n,P} = -\frac{\Delta h}{RT^2}$$

Derivando g^E respecto a T:

$$\frac{\partial g^E/RT}{\partial T} = x_1 \cdot x_2 \cdot \frac{\partial A}{\partial T}$$

Como se sabe que:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) = -\frac{b}{T^2}$$

$$\frac{-b \cdot x_1 \cdot x_2}{T^2} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

No corresponde a la ecuación dada.

5.2.11. Ejemplo 5.3

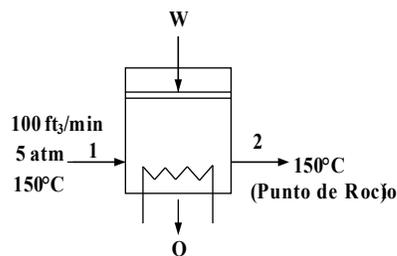
Se necesita comprimir 1000 ft³/min de una mezcla de 60% molar de benceno y 45 % de tolueno desde 5 atm y 150 °C hasta su punto de rocío a 150 °C. Suponiendo que la mezcla se comporta como solución ideal pero los vapores como gas real, calcular:

- Presión en el punto de rocío
- Composición en el punto de rocío.
- potencia del compresor si la eficiencia es de 90 %.

Datos:

Sustancia	T _C	P _C	z _C
Benceno	562,1	48,6	0,274
Tolueno	594,0	41,6	0,273

Solución:



Se trata de una compresión isotérmica.

Aplicando la ecuación generalizada para la entrada.

$$P_1 \cdot v_1 = z_1 \cdot w \cdot R \cdot T_1$$

Para calcular z_1 se aplica el método de Dalton ($P < 50$ atm)

$$z_1 = 0,6 \cdot z_B + 0,4 \cdot z_T$$

$$P_i = P \cdot y_i \cdot \frac{z_i}{z_m}$$

En la primera iteración se toma como criterio que $P_i \approx P \cdot y_i$

Entonces con $T_{rB} = 0,754$ y $T_{rT} = 0,714$, se tiene:

Sustancia	P_i	P_{ri}
Benceno	3	0,0617
Tolueno	2	0,0481

Interpolando para obtener el factor z del benceno, resulta:

Pr	Tr	z		
		0,05	0,0617	0,10
0,7		0,943		0,929
0,754			0,9456	
0,8		0,960		0,925

Considerando el factor D , $z_B = 0,9466$

Interpolando para obtener el factor z del tolueno, resulta:

Pr	Tr	Z		
		0,01	0,0481	0,05
0,7		0,992		0,943
0,714			0,9476	
0,8		0,993		0,960

Considerando el factor D , $z_T = 0,9482$

Finalmente: $z_1 = 0,9467$

Luego

$$P_B = 5 \cdot 0,6 \cdot \frac{0,9460}{0,9467} \approx 3$$

$$P_T = 5 \cdot 0,4 \cdot \frac{0,9482}{0,9467} \approx 2$$

Por lo tanto con una iteración es suficiente.

$$w = \frac{1000 \cdot 5}{0,9467 \cdot 0,73 \cdot 762} = 9,5 \frac{\text{lbmol}}{\text{min}}$$

Equilibrio de fases:

$$\varphi_i \cdot y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^S$$

o

$$y_i \cdot \gamma_i^V \cdot f_i^{0V} = x_i \cdot \gamma_i^L \cdot f_i^{0L} \quad \varphi_i = \frac{f_i^{0V}}{P} \quad \text{independiente de } y_i$$

$$\varphi_B \cdot y_B \cdot P = x_B \cdot P_B^S$$

$$\varphi_T \cdot y_T \cdot P = x_T \cdot P_T^S$$

Además las presiones de vapor de los compuestos son:

$$\ln P_B^S = 133,31 - \frac{8026,29}{T(^{\circ}K)} + 0,024 \cdot T - 20,29 \cdot \ln T$$

$$\text{como } T = 150 + 273,15 = 423,15 \text{ K}$$

$$P_B^S = 5,985 \text{ mm Hg}$$

$$\ln P_T^S = 115,97 - \frac{8111,76}{T(^{\circ}K)} + 0,018 \cdot T - 17,09 \cdot \ln T$$

$$P_T^S = 2,8896 \text{ mm Hg}$$

Como la mezcla está en su punto de rocío, $y_B = 0,6$ e $y_T = 0,4$, además $x_B + x_T = 1$.

Como el proceso es isotérmico, entonces las presiones de vapor son constantes, luego:

$$\varphi_B \cdot 0,6 \cdot P = x_B \cdot 5,985$$

$$\varphi_T \cdot 0,4 \cdot P = x_T \cdot 2,89$$

El sistema se resuelve por iteración:

- 1) Elegir P arbitrario.
- 2) Calcular T_{ri} , P_{ri} .
- 3) Calcular φ_i
- 4) Calcular x_B y x_T .
- 5) Comparar $x_B + x_T$ con 1.

P		T_{rB}	φ_B	x_B		T_{rT}	φ_T	x_T	$x_B + x_T$
8	0,16	0,754	0,715	0,573	0,19	0,714	0,446	0,494	1,067
7	0,14	0,754	0,755	0,530	0,17	0,714	0,505	0,489	1,019

Por lo tanto $P \approx 6 \text{ atm}$

Con $x_B = 0,513$ y $x_T = 0,487$

La potencia de compresión es:

$$Q - W = w \cdot \Delta h$$

$$Q_{rev} = w \cdot T \cdot \Delta s$$

$$-W = w \cdot (\Delta h - T \cdot \Delta s)$$

Usando método pseudos reducidos:

$$T_{SC} = 0,6 \cdot 562,1 + 0,4 \cdot 594 = 574,9 \text{ K} = 1.034,8 \text{ R}$$

$$P_{SC} = 0,6 \cdot 48,6 + 0,4 \cdot 41,6 = 45,8 \text{ atm}$$

Entonces las propiedades pseudos reducidas son:

$$T_{sr} = 0,736 \quad P_{sr1} = 0,109 \quad P_{sr2} = 0,144$$

$$\Delta h = (h_2^* - h_1^*) - \left[\left(\frac{h^* - h}{T_{SC}} \right)_2 - \left(\frac{h^* - h}{T_{SC}} \right)_1 \right] \cdot T_{SC}$$

$$(h_2^* - h_1^*) = C_p^* \cdot (T_2 - T_1) = 0$$

Por otro lado se tiene que:

$$\Delta s = C_p^* \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} - \left[(s^* - s)_2 - (s^* - s)_1 \right]$$

Luego para $P_{sr1} = 0,106$ y $T_{sr1} = 0,736$, se obtiene:

$$\left(\frac{h^* - h}{T_{SC}} \right)_1 \approx 12,186 \quad (s^* - s)_1 \approx 15,558$$

Luego para $P_{sr1} = 0,144$ y $T_{sr1} = 0,736$, se obtiene:

$$\left(\frac{h^* - h}{T_{SC}} \right)_2 \approx 11,862 \quad (s^* - s)_2 \approx 14,903$$

Finalmente se tiene que:

$$\Delta h = (12,186 - 11,862) \cdot 1.034,8 = 335,275 \text{ BTU/lbmol}$$

$$\Delta s = -1,987 \cdot \ln \frac{0,144}{0,109} - (14,903 - 15,558) = 15,005 \text{ BTU/lbmol} \cdot R$$

Entonces:

$$-W = 9,5 \cdot (335,275 - 761,7 \cdot 15,005) = 9,5 \cdot 11.094,0$$

$$-W = -\frac{105.393,3}{117.037,7} \text{ BTU/min}$$

5.3. EQUILIBRIO LÍQUIDO - LÍQUIDO

Al mezclarse algunos pares de especies químicas, en estado líquido, no forman una sola fase, separándose en dos fases líquidas de composiciones diferentes. Este fenómeno tiene aplicación en algunos procesos industriales como es el caso de la extracción por solvente.

En un sistema de N componentes, formado por dos fases, el criterio general de equilibrio ya se conoce:

$$f_i^a = f_i^b \quad i = 1, N \quad \begin{array}{l} 5.6 \\ 2. \end{array}$$

y con el uso de los coeficientes de actividad,

$$x_i^a \cdot \gamma_i^a f_i^{oa} = x_i^b \cdot \gamma_i^b f_i^{ob} \quad i = 1, N \quad \begin{array}{l} 5.6 \\ 3. \end{array}$$

Si cada componente puro puede existir como líquido, a la temperatura del sistema, $f_i^{oa} = f_i^{ob}$ entonces

$$x_i^a \cdot \gamma_i^a = x_i^b \cdot \gamma_i^b \quad i = 1, N \quad \begin{array}{l} 5.6 \\ 4. \end{array}$$

Los coeficientes de actividad se obtienen de la misma función g^E/RT pero con composiciones diferentes para cada fase. En general, la resolución de este problema es compleja. En el caso simple de sistemas binarios, despreciando el efecto de la presión, formados por componentes homólogos, podemos usar la función

$$G^E / RT = Ax_1 \cdot x_2 \quad 5.6$$

en que

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 = A(1-x_1)^2 \quad y \quad \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad 5.66.$$

además,

$$x_1^a \cdot \gamma_1^a = x_1^b \cdot \gamma_1^b \quad y \quad x_2^a \cdot \gamma_2^a = x_2^b \cdot \gamma_2^b \quad 5.67.$$

A dilución infinita

$$\ln \gamma_1^\infty = A = \ln \gamma_2^\infty \quad o \quad \gamma_1^\infty = \gamma_2^\infty = \exp(A) = K(T) \quad 5.68.$$

Conocido el valor de A, a partir de valores experimentales de los coeficientes a dilución infinita, se puede obtener los valores de x_1^a y x_1^b . Cuando la fase a es muy diluida en 1 y la fase b muy diluida en 2:

$$\gamma_1^a \approx \gamma_1^\infty; \quad \gamma_2^a \approx 1; \quad \gamma_2^b \approx \gamma_2^\infty; \quad \gamma_1^b \approx 1$$

Reemplazando en ecuación 5.67:

$$x_1^a \cdot \gamma_1^\infty = x_1^b \quad y \quad x_2^a = x_2^b \cdot \gamma_2^\infty \quad o \quad x_1^a \cdot K = x_1^b \quad y \quad x_2^a = x_2^b \cdot K$$

Para modelos más complejos de g^E/RT , como el de Wilson, no es posible predecir el equilibrio por el camino descrito.

La ecuación 5.67 representa la relación entre las composiciones en ambas fases y la temperatura. Su representación gráfica se conoce como diagrama o curva de solubilidad. En la Figura 5.14 se muestra el caso en que cada componente es parcialmente soluble en el otro, formándose una fase rica en 1 (fase a) y otra rica en 2 (fase b). La composición de cada fase depende de T pero no se produce la miscibilidad total bajo ninguna condición. La parte inferior de este diagrama muestra este comportamiento. Cuando la temperatura aumenta aparece una fase vapor, en la cual ambos componentes son totalmente miscibles.

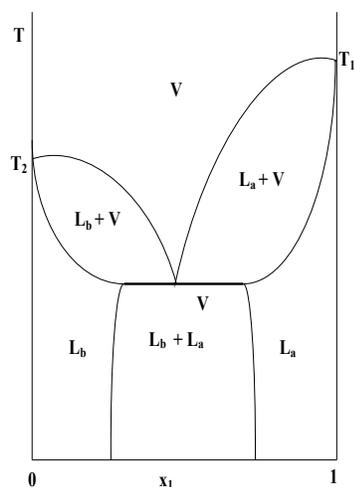


Figura 5.14. Curva de equilibrio líquido – líquido - vapor

Si la solubilidad mutua aumenta notoriamente con T se llega a formar una sola fase, a la temperatura de “cosolución”, punto CS de la Figura 5.15. La curva a la izquierda de CS muestra como varía x_i^a en la fase a y la curva de la derecha, la variación de x_i^b en la fase b.

Hay sistemas con una temperatura inferior de cosolución (C_1). Menos frecuente es el caso de sistemas con una temperatura inferior y superior de cosolución.

En los sistemas ternarios, en que los componentes líquidos presentan miscibilidad mutua parcial, formándose dos fases líquidas, sus grados de libertad son:

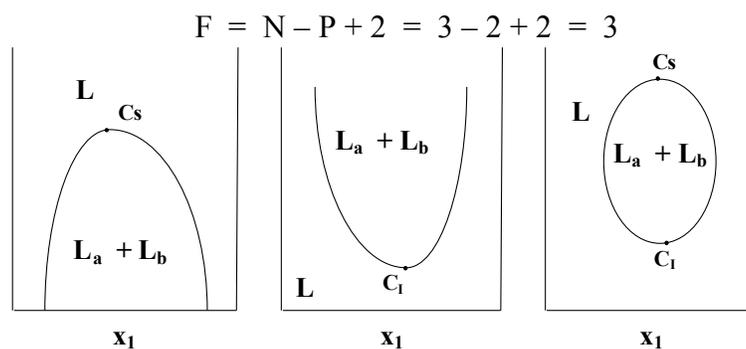


Figura 5.15. Equilibrio líquido – líquido

Si se fija la temperatura, $F = 2$, se puede representar el comportamiento de estos sistemas en diagramas triangulares. Generalmente se usan triángulos equiláteros, aun cuando es preferible la forma rectangular. Esta última tiene la ventaja que trazando solo horizontales y verticales se puede conocer x_1 y x_2 y x_3 es igual a $1 - x_1 - x_2$. (Figura 5.16).

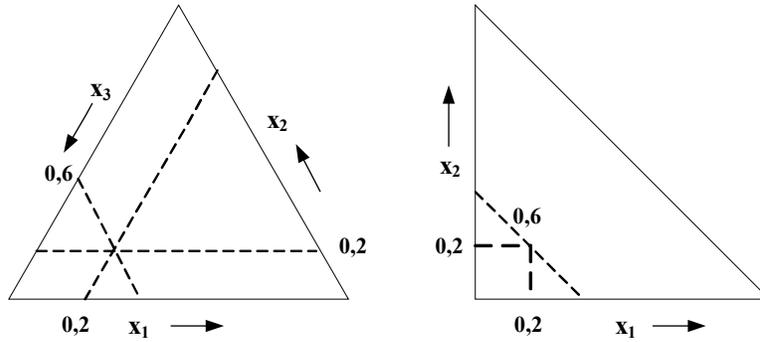


Figura 5.16. Sistema ternario

En la Figura 5.17 el sistema ternario presenta miscibilidad parcial entre los componentes 1 y 3 y solubilidad total entre los pares 1 – 2 y 3 – 2. La región dentro de la curva representa la presencia de dos fases en equilibrio, de composiciones dadas por los puntos D y E. La zona externa corresponde a una sola fase. Las líneas de enlace no son paralelas y el punto P es el “punto de pliegue” P. Si la temperatura aumenta, lo más común es que la región bifásica disminuya (aumenta la solubilidad) y hasta podría desaparecer. En la Figura 5.18 se muestra un sistema en que los pares 1 -2 y 1 – 3 son parcialmente miscibles y el par 2 – 3 es de miscibilidad total.

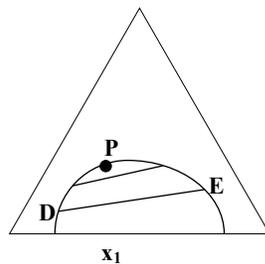


Figura 5.17.

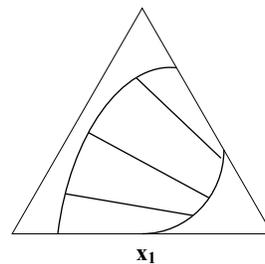


Figura 5.18.

5.4. EQUILIBRIO SÓLIDO - LÍQUIDO

El comportamiento de los sistemas sólido-líquido en equilibrio es la base de los procesos de

separación por cristalización, muy importantes en la industria química orgánica e inorgánica. El estudio de estos sistemas es bastante complejo por lo que nos limitaremos a analizar situaciones simples.

La condición de equilibrio, a T y P constantes es:

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^S(T, P, z_i) \quad i = 1, N \quad 5.69.$$

$$o \quad x_i \times \gamma_i^L \cdot f_i^{OL} = z_i \times \gamma_i^S \cdot f_i^{OS} \quad i = 1, N$$

en que x_i y z_i son las fracciones molares de i en las fases líquida y sólida; $f_i^{OL} = f_i^{OS}$ son las fugacidades de i en sus respectivos estados de referencia.

En general, los modelos para predecir los coeficientes de actividad de ambas fases no entregan buenos resultados si las concentraciones de saturación son muy altas. Es por ello que se recurre a datos experimentales, si es que existen. En algunos casos la condición de equilibrio puede simplificarse. Por ejemplo, si el componente i en la fase sólida está puro, en que $z_i = 1$ y $\gamma_i^S = 1$. Así,

$$x_i \gamma_i^L \cdot f_i^{OL} = f_i^{OS} \quad 5.70.$$

En el caso que el estado de referencia sea i puro, f_i^{OL} / f_i^{OS} es solo función de T (despreciando el efecto de P) y como γ_i^L depende de x_i y T, la solución de la ecuación 5.70 nos entrega la relación de $x_i = x_i(T)$ que corresponde a la ecuación de la "curva de equilibrio". Cuando el soluto i es un electrolito, existen diversos modelos para predecir los γ_i^L . En soluciones muy diluidas es válida la ley límite de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| I^{1/2} \quad 5.71.$$

γ_{\pm} es el valor medio del coeficiente de actividad del electrolito definido como

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{v_+ \cdot \log \gamma_+ + v_- \cdot \log \gamma_-}{v_+ + v_-} \quad 5.72.$$

A es la constante de Debye-Hückel y solo depende de T; I es la fuerza iónica definida como

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot z_i^2 \quad 5.73.$$

m_i es la molalidad de los iones, z_i su carga eléctrica y v_i es el coeficiente estequiométrico de cada ión.

Para concentraciones mayores se recomienda una expresión mejorada del modelo de Debye-Hückel con un parámetro adicional, B:

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+ \cdot z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + B \cdot m \quad 5.7$$

4.

en que m es la molalidad del electrolito.

Uno de los modelos de mayor éxito práctico es el desarrollado por Pitzer. Aquí se muestra la expresión para soluciones de un electrolito el agua, aun cuando es extensible a varios componentes.

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_+ \cdot z_-| f^{\gamma} + m \cdot B_{\pm}^{\gamma} + m^2 \cdot C_{\pm}^{\gamma} \quad 5.7$$

5.

$$f^{\gamma} = -A \left[\frac{I^{1/2}}{1 + 1,2 \cdot I^{1/2}} + \frac{2}{1,2} \cdot \ln(1 + 1,2 \cdot I^{1/2}) \right] \quad 5.7$$

6.

$$B_{\pm}^{\gamma} = 2\beta_0 + \frac{2\beta_1}{\alpha^2 \cdot I} \left[1 - (1 + \alpha \cdot I^{1/2} - 0,5\alpha^2 \cdot I) \cdot \exp(-\alpha \cdot I^{1/2}) \right] \quad 5.7$$

7.

$$C_{\pm}^{\gamma} = 1,5 \cdot C_{\pm} \quad 5.7$$

8.

Siendo β_0 , β_1 , α y C_{\pm} los parámetros de Pitzer que deben obtenerse experimentalmente.

En sistemas ternarios el equilibrio sólido-líquido se representa en diagramas triangulares ya mencionados. En la Figura 5.4-1 se muestra el comportamiento de un sistema de dos solutos 1 y 2 en un solvente 3. La curva AB representa la solubilidad de 2 en la solución, BC la solubilidad de 1 y el punto B es la solución saturada en 1 y 2. Dentro de la curva la solubilidad es total; el punto G es una mezcla de sólido 2 y solución saturada de 2 en D; el punto G es la mezcla de sólido 1 y solución saturada en 1 en E. La región $x_2 = 1$, $x_1 = 1$ y B representa todas las soluciones saturadas en los dos componentes en presencia de los dos sólidos.

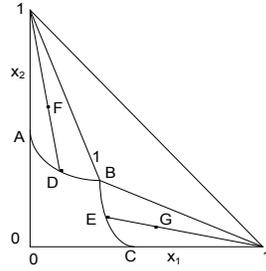


Figura 5.19. Sistema de 2 sales en agua

5.4.1. Descenso del punto de congelamiento

En el caso de una solución en equilibrio con solvente sólido puro (despreciando el efecto de P), la condición de equilibrio puede expresarse en términos del potencial químico para el solvente 1:

$$\mu_1^L(T, x_1) = \mu_1^S(T) \quad 5.7$$

en que x_1 es la fracción molar del solvente.

Si la solución es aproximadamente ideal,

$$\mu_1^L(T, x_1) = \mu^O(T) + RT \cdot \ln x_1 \quad 5.8$$

Derivando respecto a T, a P constante:

$$\left[\frac{\partial (\mu_1^L(T, x_1) - \mu^O(T))}{\partial T} \right]_P = R \cdot \ln x_1 + RT \cdot \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_P$$

Además,

$$\frac{\mu_1^L(T, x_1) - \mu^O(T)}{T} = R \cdot \ln x_1$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -\bar{S}_i \quad y \quad \mu = \bar{H}_i - T \cdot \bar{S}_i$$

se llega a

$$\bar{H}_i^L - \bar{H}_i^S = RT^2 \left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_P = \Delta H_f \quad 5.81$$

Como x_1 es independiente de P la derivada parcial se transforma en derivada total y si el calor de fusión ΔH_f se considera aproximadamente constante en un intervalo pequeño de temperatura, es posible integrar la ecuación 5.81 entre $x_1 = 1$, con $T = T_f$ y x_1 con T :

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{T - T_f}{T \cdot T_f} \right)$$

Considerando que: $T \cdot T_f \approx T_f^2$ y $-\ln x_1 \approx 1 - x_1 = x_2$

$$\Delta T_f = T_f - T = -\frac{RT_f^2 \cdot x_2}{\Delta H_f} \quad 5.82$$

en que ΔT_f es el llamado descenso del punto de congelación. Cuando x_2 es baja se puede aproximar a la molalidad m_2 (moles por 1000 g de solvente), así:

$$\Delta T_f = T_f - T = \frac{RT_f^2 \cdot M_1}{1000 \cdot \Delta H_f} \cdot x_2 = K_f \cdot m_2 \quad 5.83$$

siendo K_f la constante crioscópica.

5.5. EQUILIBRIO SÓLIDO - VAPOR

Se vio en el estudio de los diagramas termodinámicos que un sólido puro puede vaporizar o sublimar a temperatura bajo su punto triple. En esta sección se considera el equilibrio de un sólido puro (especie 1) con una mezcla binaria al estado vapor que contiene la especie 1 y una segunda especie 2 que es insoluble en el sólido. Convencionalmente se llama solvente a la especie 2 y soluto a la especie 1, y la fracción molar y_1 en la fase vapor, su solubilidad.

La condición de equilibrio solo se puede plantear a la especie 1 ya que 2 no está presente en ambas fases:

$$f_1^S = f_1^V \quad 5.84$$

Por analogía con la ecuación deducida para la fugacidad de líquidos puros

$$\ln \frac{f_1^S}{f_1^{Sat}} = \frac{V_1^S (P - P_1^{Sat})}{RT}$$

y de la definición de coeficiente de fugacidad, $\varphi_i^{sat} = f_i^{sat} / P_i^{sat}$, se tiene

$$f_1^S = \varphi_1^{Sat} \cdot P_1^{Sat} \cdot \exp \left[\frac{V_1^S (P - P_1^{Sat})}{RT} \right]$$

Para la fase vapor, $f_i^V = \varphi_i^{sat} \cdot y_i \cdot P$

Reemplazando en la ecuación 5-69:

$$y_1 = \frac{\varphi_1^{Sat}}{\varphi_1} \cdot \frac{P_1^{Sat}}{P} \cdot \exp \left[\frac{V_1^S (P - P_1^{Sat})}{RT} \right] \quad 5.85$$

A presiones bajas, $\varphi_i^{sat} / \varphi_1$ y el término exponencial (factor de Poynting) se aproximan a la unidad, así

$$y_1 = \frac{P_1^{Sat}}{P} \quad 5.86$$

A presiones altas, por sobre las propiedades críticas, los coeficientes de fugacidad deben calcularse con ecuaciones de estado apropiadas, siendo las mejores las de Soave-Redlich-Kwong y de Peng-Robinson. Bajo tales condiciones se realizan procesos industriales importantes como la extracción supercrítica que tiene aplicación, por ejemplo, en la extracción de la cafeína de los granos de café mediante CO₂.

En general, P_1^{sat} es pequeña y puede considerarse gas ideal, así $\varphi_1^{sat} \approx 1$, además $P \approx P_1^{sat}$ y φ_1 se puede aproximar a φ_1^∞ en soluciones diluidas, se tiene que

$$y_1 = \frac{P_1^{Sat}}{\varphi_1 \cdot P} \cdot \exp \left(\frac{V_1^S \cdot P}{RT} \right) \quad 5.87$$

5.5.1. Adsorción en el equilibrio gas-sólido

El estudio de este equilibrio es de gran utilidad para lograr una buena comprensión de los procesos de adsorción. En ellos, al poner en contacto una mezcla gaseosa con un sólido, algunos componentes de la mezcla son retenidos o "adsorbidos" preferentemente por la superficie del sólido, disminuyendo la presión del gas. La adsorción no solo es útil en la separación de gases sino también en el fenómeno de catálisis de las reacciones químicas.

En el proceso de adsorción se produce una interacción entre el adsorbato y la superficie del sólido. Ella, aun cuando esté pulida, presenta irregularidades, lo cual la hace susceptible a la

presencia de campos de fuerzas no balanceadas o insaturadas. En esos puntos, los átomos de la superficie del sólido pueden atraer y retener a otros átomos o moléculas de la fase gaseosa. La adsorción se diferencia de la absorción por el hecho que la sustancia no solo es retenida en la superficie de un líquido sino que se distribuye hacia el interior de la fase.

Pueden ocurrir dos tipos de adsorción, dependiendo de las fuerzas actuantes. En la llamada adsorción física, las fuerzas de atracción entre la superficie del sólido y las moléculas del gas son mayores que las existentes entre las moléculas del gas mismo y este condensará sobre la superficie, aun cuando su presión pueda ser menor que la presión de vapor correspondiente a la temperatura del sistema. La sustancia adsorbida no penetra en la red cristalina del sólido ni se disuelve en él, sin embargo si el sólido es muy poroso, la sustancia penetrará en los intersticios. El equilibrio entre la superficie y las moléculas del gas se alcanza con rapidez y es fácilmente reversible. Bajo esta condición, la presión parcial del adsorbato se hace igual a la presión de la fase en contacto. Un descenso de la presión o incremento de la temperatura hará que el gas adsorbido sea removido con facilidad debido a que los requerimientos energéticos son pequeños, algo mayor que el calor de condensación y menor que el calor de sublimación. Como consecuencia de las bajas fuerzas de atracción, el estado energético de las moléculas adsorbidas es muy similar al de las moléculas en la fase gas. Puesto que estas fuerzas corresponden a las supuestas en la ecuación de estado de van der Waals, esta clase de proceso se le llama también adsorción de van der Waals. En la adsorción física, la cantidad adsorbida decrece rápidamente al aumentar la temperatura, siendo muy baja por encima de la temperatura crítica. Además, si la presión del gas es próxima a la presión de vapor del condensado, la adsorción se produce en mayor extensión, no limitándose a una capa monomolecular. Ella no depende mucho de las irregularidades de la superficie pero es directamente proporcional a la cantidad de superficie. Cuando las capas de moléculas crecen, el proceso se aproxima al de condensación.

El segundo tipo de adsorción, llamada adsorción química, considera fuerzas de interacción mayores, similares a las existentes entre los átomos de las moléculas, con formación de compuestos no siempre identificables. El proceso es con frecuencia irreversible y no ocurre la desorción de la sustancia original. Las energías asociadas son altas, del mismo orden de los calores de reacción. Esta adsorción es lenta a baja temperatura y crece con aumentos de ella. Por esto, de acuerdo al valor de la temperatura, la cantidad adsorbida cambia, así como el mecanismo de adsorción, incluso pueden ocurrir ambos tipos de adsorción simultáneamente. La adsorción química no va más allá de la formación de una monocapa superficial.

La relación entre la masa de sustancia adsorbida por unidad de masa de un sólido adsorbente, m , y la presión parcial de equilibrio, P o concentración, c , a temperatura constante, se llama la isoterma de adsorción. Se han propuesto varios modelos para describir este fenómeno pero ninguno lo ha logrado satisfactoriamente.

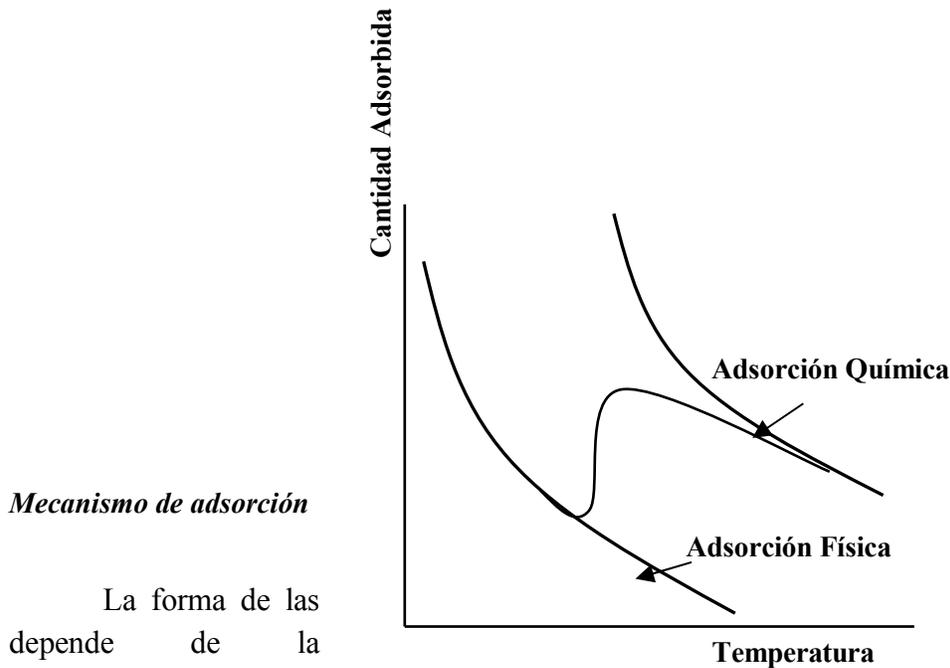


Figura 5.20.

isothermas
naturaleza del
del sólido por lo

$$K \cdot P = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad 5.90$$

la cual se conoce como la isoterma de Langmuir. Resolviendo para θ se obtiene

$$\theta = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad 5.91$$

Si la adsorción es desde una mezcla, se puede reemplazar P por la concentración c .

La cantidad adsorbida, m , será proporcional a θ para un adsorbente determinado, así $m=b\theta$, donde b es una constante. Entonces,

$$m = \frac{b \cdot K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad 5.92$$

que por reordenamiento da:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \left(\frac{1}{b \cdot K} \right) \cdot \frac{1}{P}$$

La representación de esta ecuación en un diagrama $1/m$ versus $1/P$ permite determinar el parámetro b y la constante de equilibrio K a partir de la pendiente $1/b \cdot K$ y del intercepto $1/b$ de la recta. Conocida K , se puede calcular la fracción de superficie cubierta $\theta = K \cdot P / (1 + K \cdot P)$.

La isoterma de Langmuir tiene más éxito para interpretar los datos que la de Freundlich si solamente se forma una monocapa, y por lo tanto es de uso específico en adsorción química. Un gráfico de θ versus P se muestra en la Figura 4.1.2. A bajas presiones, $K \cdot P \ll 1$ así $\theta \approx K \cdot P$ y a altas presiones $K \cdot P \gg 1$ y $\theta \approx 1$. La superficie está cubierta casi completamente con una capa monomolecular a altas presiones, de modo que cambios en la presión producen pequeños cambios en la cantidad adsorbida.

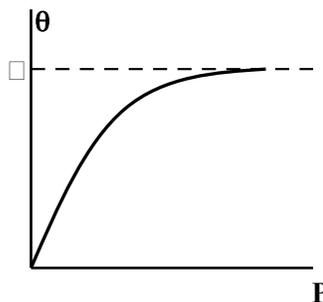


Figura 5.21. Isotherma de Langmuir

PROBLEMAS PROPUESTOS

5.1 A 1 atm y 71,8 °C el acetato de etilo y etanol forman un azeótropo con 53,9% de acetato.

Calcular la composición azeotrópica y la presión del sistema para una temperatura de 56,3 °C los vapores se comportan como gases ideales y la fase líquida puede describirse por la ecuación de Van Laar, con parámetros constantes.

Datos:

Sustancia	P_i^S (71,8 °C) mm Hg	P_i^S (56,3 °C) mm Hg
Etanol	587	298
Acetato	636	360

5.2 Una mezcla líquida de 42% molar de propano y 58% de etano se expande en una columna “flash” donde se reduce la presión separándose una corriente líquida y otra gaseosa. La operación ocurre a 90 °F y se vaporiza un 40% de la alimentación. Calcular la presión de trabajo y la composición de las corrientes suponiendo que ambas fases son soluciones ideales.

5.3 Una solución equimolar de acetona y agua inicialmente a 25 °C, se destila en un recipiente abierto. Calcular el punto de burbuja de la mezcla y la composición de los vapores y el punto de rocío, y la composición de la fase líquida. Parámetros de Wilson: $\Lambda_{12}=0,1173$ y $\Lambda_{21}=0,4227$.

$$\ln P_i^S = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_4 \cdot T + C_6 \cdot \ln T \quad T \text{ en K}$$

Parámetros	C_1	C_2	C_4	C_6	Temp. Ebullic. °C
Acetona (1)	3,22	-3969	-0,008	2	56,2
Agua (2)	70,4	-7363	0,007	-9	100

5.4 Para el sistema agua-etilenglicol determinar la menor T y P a la cual el sistema aun forma azeótropo. Para este sistema se tiene los siguientes datos:

P, mmHg	Ctes. Van Laar		Comp. Azeotrópica	Pto. Ebullición Azeotrópico, °C
	A	B	x1	
740	0,35	0,85	0,925	98,1
400	0,28	0,77	0,940	82,4
200	0,26	0,67	0,966	66,4

$$\log P_1^S (\text{agua}) = 8,002 - \frac{1690}{T + 230} \quad \log P_2^S = 8416 - \frac{2135}{T + 235}$$

5.5 a) Para una mezcla de bromuro de butilo (1) y n-heptano (2) a 50 °C se obtuvo para ambos componentes que $\gamma^\infty=1,178$. Suponiendo válida la ecuación de Margules:

$$\ln \gamma_i = A \cdot x_j^2 \quad \text{y} \quad \ln \gamma_i^\infty = \frac{K}{T}$$

Calcular el punto de burbuja de una mezcla equimolar si P es 760 mmHg. Se sabe que:

$$\ln P_1^S = 18,5 - \frac{4422}{T} \quad P_i^S, mmHg$$

$$\ln P_2^S = 17,9 - \frac{4231}{T} \quad T, K$$

b) Dar método de cálculo para el punto de rocío de una mezcla equimolar a 760 mm Hg.

c) Si $\ln \gamma_i^\infty = \ln \gamma_2^\infty = 0,15 + (10/T)$, T en °C, estimar el calor de mezclado de la mezcla equimolar a 60 °C.

5.6. Para el sistema etanol (e)-benceno (b) a 760 mm Hg se disponen de los siguientes datos líquido-vapor:

T, °C	78,1	74,4	72,4	70,1	68,3	67,8	68,3	70,8	75,2	79,7
X _e	100	93	88	80	61	44	28	11	4	0
Y _e	100	80	70	60	50	44	40	30	15	0

$$\ln P_1^S (atm) = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_4 \cdot T + C_6 \ln T \quad T \text{ en K}$$

Sustancia	C ₁	C ₂	C ₄	C ₆
Etanol	123,91	-8754,09	0,0202	-18,10
Benceno	133,31	-8026,29	0,0239	-20,29

Suponiendo válida la ecuación de Van Laar:

- Predecir la curva T vs X_e, Y_e
- Predecir la curva $\ln \gamma_e, \ln \gamma_b$ vs X_e
- Predecir la curva Y_e vs X_e
- Comparar estas curvas con las experimentales.

6. EQUILIBRIO QUÍMICO

6.1. INTRODUCCIÓN

En el diseño y operación de un reactor es necesario contestar tres interrogantes:

¿Cuál es la conversión del proceso?

¿Con qué velocidad ocurrirá?

¿Cuál será el costo?

La primera pregunta concierne a la Termodinámica y será considerada en este capítulo; la segunda a la cinética química y a las operaciones unitarias de Transferencia de Calor y Materia; y la tercera al campo de la Economía.

La interacción entre la conversión de una reacción y la velocidad del proceso es un problema complejo por lo que se prefiere estudiar estos factores por separado y posteriormente considerarlos en conjunto con ayuda de la disciplina de Cinética de Ingeniería.

Como ejemplo se verá la oxidación del SO_2 a SO_3 . La velocidad de reacción es apreciable en presencia de un catalizador de platino a 300°C , aumentando con la temperatura. Sin embargo, la conversión disminuye con ella, siendo de 90% bajo 520°C , cayendo a 50% a 680°C .

En la práctica, muchas reacciones no se llevan a cabo hasta el equilibrio y el diseño se hace en base a la velocidad de reacción. Pero aún en estos casos, las restricciones impuestas por el equilibrio pueden influir en la elección de las condiciones de operación. Así, si la conversión de equilibrio es de 20% el proceso no es económicamente atractivo, a cualquier velocidad de reacción, y si fuera de 80%, sería potencialmente de interés.

6.2. CRITERIO DE EQUILIBRIO

Se sabe que todos los procesos irreversibles que se realizan a T y P constantes, en sistemas cerrados, se producen en la dirección que causa una disminución en la energía libre del sistema:

$$(dG \leq 0)_{T,P}$$

6.1.

Así, el estado de equilibrio de un sistema cerrado es aquel en el cual G es un mínimo a todos los

cambios posibles a T y P dadas.

El cambio de energía libre de una sola fase de un sistema multicomponente cerrado o abierto producido por un proceso, sea físico o químico viene dado por

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad 6.2.$$

Si el sistema es cerrado y el cambio se debe al efecto producido por una reacción química, los dn_i son los cambios en los números de moles de reactantes y productos. En el caso que la reacción sea:



dn_A y dn_B serán las disminuciones de los reactantes y dn_C y dn_D , los incrementos de los productos.

Cuando una reacción se representa por la ecuación 6.3, los cambios de moles de las especies presentes se relacionan con los números estequiométricos por

$$\frac{dn_A}{dn_B} = \frac{-a}{-b} = \frac{a}{b} \quad \text{o} \quad \frac{dn_C}{dn_D} = \frac{c}{-d}$$

En que los números estequiométricos de los reactantes se les asigna signo negativo y de los productos, signo positivo. Así

$$\frac{dn_A}{-a} = \frac{dn_B}{-b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Los términos dn_i/ν_i pueden identificarse con una misma cantidad $d\varepsilon$, definida como el avance de la reacción. Por definición, $\varepsilon = 0$ para el estado inicial del sistema, antes de ocurrir la reacción. Así,

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\varepsilon \quad 6.4.$$

Reemplazando en ecuación 6.2,

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i \nu_i d\varepsilon \quad 6.5.$$

En el estado de equilibrio,

$$\partial G_{T,P} / \partial \varepsilon = 0$$

y

$$\sum \mu_i \nu_i = 0$$

o

$$\left(-\sum \mu_i \nu_i\right)_R + \left(\sum \mu_i \nu_i\right)_P = 0$$

De donde

$$c\mu_C + d\mu_D = a\mu_A + b\mu_B \quad 6.6.$$

Como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad 6.7.$$

El estado estándar se elige a la temperatura del sistema, a una presión arbitraria P^0 y el componente i puro (o a una composición especificada).

Reemplazando (6.7) en (6.6) y ordenando términos:

$$(c\mu_C^0 + d\mu_D^0) - (a\mu_A^0 + b\mu_B^0) = RT \ln \frac{(f_A / f_A^0)^a (f_B / f_B^0)^b}{(f_C / f_C^0)^c (f_D / f_D^0)^d}$$

o

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad 6.8.$$

En que ΔG^0 es la diferencia de energía libre entre los productos y reactantes en sus estados estándar (T, P^0); f_i^0 es la fugacidad de cada componente en ese estado; f_i es la fugacidad a la temperatura y presión total de la mezcla reaccionante en el estado de equilibrio; K es la llamada constante de equilibrio, definida como

$$K = \frac{(f_A / f_A^0)^a (f_B / f_B^0)^b}{(f_C / f_C^0)^c (f_D / f_D^0)^d} \quad 6.9.$$

y como $f_i / f_i^0 = a_i$

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad 6.10.$$

Como ΔG^0 y los f_i^0 están completamente definidos a T y P^0 , no son afectadas por el equilibrio, por lo cual la constante de equilibrio solo depende de la temperatura, pudiendo variar las actividades de equilibrio siempre que K no varíe.

Si, $\Delta G^0 < 0$; $K > 1$, de donde la conversión de equilibrio es alta cuando ΔG^0 tiene un valor negativo elevado.

Para gases, es conveniente escoger el componente puro a la temperatura de la reacción como estado de referencia. Allí se hace todos los $f_i^0 = 1$. En tal caso, P^0 se aproxima a 1 en gases reales y es exactamente 1 atm. para gases ideales. Así,

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{f_C^c f_D^d}{f_A^a f_B^b} = -RT \ln K \quad 6.11.$$

Luego,

$$K = \left(\frac{\varphi_C^c \cdot \varphi_D^d}{\varphi_A^a \cdot \varphi_B^b} \right) \cdot \left(\frac{y_C^c \cdot y_D^d}{y_A^a \cdot y_B^b} \right) P^{c+d-a-b} \quad 6.12.$$

o

$$K = K_\varphi K_y P^{c+d-a-b} \quad 6.13.$$

Es frecuente definir en gases la razón K_p como:

$$K_p = \left(\frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) = \left(\frac{(y_C P)^c \cdot (y_D P)^d}{(y_A P)^a \cdot (y_B P)^b} \right) = K_y P^{c+d-a-b}$$

Así,

$$K = K_\varphi K_p \quad 6.14.$$

Si se trata de una solución gaseosa ideal,

$$f_i = \varphi_i y_i P = \gamma_i^v y_i f_i^0(P, T)$$

De donde,

$$\varphi_i = \frac{f_i^0(P, T)}{P}$$

Los valores de φ_i se obtiene de tablas de sustancias puras a P_r , T_r y z_c .

Cuando la mezcla se comporta como gas ideal, todos los $\varphi_i = 1$ y $K_\varphi = 1$, luego:

$$K = K_y P^{c+d-a-b} \quad 6.15.$$

En el caso de mezclas líquidas,

$$\frac{f_i}{f_i^0} = a_i = \gamma_i x_i$$

Así,

$$K = K_y K_x \quad 6.16.$$

Para soluciones ideales, $\gamma_i = 1$ y $K_y = 1$, luego

$$K = K_x \quad 6.17.$$

6.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL EQUILIBRIO

De la relación:

$$\left(\partial G^0 / \partial T\right)_P = -S$$

$$\left(\partial \Delta G^0 / \partial T\right)_P = -\Delta S^0 \quad 6.18.$$

Pero como ΔG^0 solo depende de T, la derivada parcial se transforma en total.

Además,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

Así,

$$\frac{d(\Delta G^0)}{dT} = \frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T}$$

y como

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$RT \frac{d \ln K}{dT} + R \ln K = R \ln K + \frac{\Delta H^0}{T}$$

Finalmente,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad 6.19.$$

Si la reacción es exotérmica ($\Delta H^0 < 0$), K disminuirá con T y aumentará para una reacción endotérmica.

En un intervalo pequeño de T, ΔH^0 puede considerarse constante, así

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + a$$

Sin embargo, en la mayoría de los casos ΔH^0 debe considerarse función de T. Para ello, es necesario conocer los C_p de cada especie en términos de T:

$$C_p = a + bT + cT^2$$

pero

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = C_p$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p^0 \quad 6.20.$$

$$\Delta H^0 = A + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 \quad 6.21.$$

Reemplazando en (6.19)

$$\ln K = -\frac{A}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + B \quad 6.22.$$

y de:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = A - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - R \cdot T \cdot B \quad 6.23.$$

Estimación de los parámetros A y B.

Suponiendo conocidos los Δa , Δb y Δc , existen varios métodos para determinar A y B:

- 1) Con valores de K a dos temperaturas (evaluadas con datos de composición de equilibrio) se aplica dos veces la ecuación (6.22)
- 2) Con valores de ΔH^0 y K a una temperatura dada, usando las ecuaciones (6.21) y (6.22).
- 3) Con valores de ΔH^0 y ΔG^0 a igual temperatura. En la literatura aparecen estos valores de formación a 25°C. Este método es el más recomendado por no requerir mediciones de K que en general son difíciles de realizar.

6.4. CONVERSIÓN DE EQUILIBRIO

Una vez conocida K, el cálculo de la composición y por lo tanto, la conversión, es un proceso simple. En general, si $K \gg 1$, la conversión es prácticamente total y la reacción se considera irreversible y si $K \ll 1$, la reacción no ocurrirá en una conversión apreciable.

En el caso de gases,

$$K = K_\phi K_y P^{c+d-a-b}$$

Considerando, $y_i = n_i/n$

$$\frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} = \frac{K}{K_\phi} \left(\frac{n}{P} \right)^{c+d-a-b} \quad 6.24.$$

Cualquier cambio que aumente el lado derecho de (6.24) conducirá a hacer crecer la conversión.

6.4.1. Efecto de la Temperatura

Se vio que para reacciones exotérmicas ($\Delta H^0 < 0$), K disminuye con T y aumenta en reacciones endotérmicas; K_ϕ aumenta con la temperatura si $c+d-a-b > 0$, pero no es un factor

importante. Por ello, en reacciones gaseosas, la conversión se ve afectada igual que K por variaciones de T . Algo similar ocurre en reacciones líquidas (ver ecuación 6.17):

$$\frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} = \frac{K}{K_\gamma} \cdot n^{c+d-a-b} \quad 6.25.$$

6.4.2. Efecto de la Presión

Esta variable no influye en la constante de equilibrio pero sí en la razón K_ϕ . Si la compresibilidad de los productos es mayor que los reactantes, un aumento de P disminuirá K_ϕ y por lo tanto aumentará la conversión. A bajas presiones K_ϕ es muy próximo a 1 y no altera a la conversión.

De la ecuación 6.24, si $(c + d - a - b)$ es negativo, la conversión aumenta con P ; si es positivo decrece; y si es cero la conversión no varía, siempre que se considere despreciable el efecto de K_ϕ . Estas conclusiones están de acuerdo con el principio que un aumento de P hará crecer la conversión si un descenso de volumen acompaña al cambio.

6.4.3. Efecto de la dilución con un inerte

Implica aumentar n , con lo cual dependerá la conversión del signo de $c + d - a - b$ (ecuación 6.24 y 6.25).

6.4.4. Efecto de exceso de reactante

Si A es el reactante limitante, un aumento de los moles de B aumentará los moles de productos (para que la razón no varíe) y la conversión de A hacia el equilibrio.

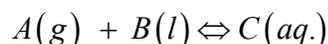
6.4.5. Efecto de producto en el sistema inicial

La presencia de producto antes de comenzar la reacción reduce la formación de ese componente al tender al equilibrio, disminuyendo la conversión.

6.5. REACCIONES HETEROGÉNEAS

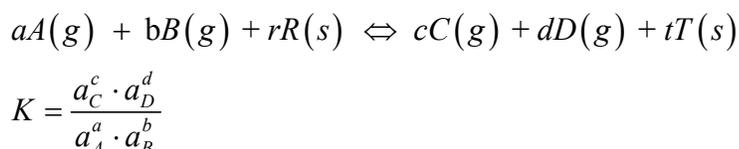
Cuando en un sistema reaccionante hay presente más de una fase, debe cumplirse

simultáneamente la condición de equilibrio de fase con la de equilibrio químico. El tratamiento termodinámico dependerá de cada caso. Por ejemplo, en la reacción entre un gas A con agua líquida B para formar una solución acuosa de C:



Ella puede ocurrir en la fase gaseosa con simultánea transferencia de masa para mantener el equilibrio de fases. En este caso se evaluaría ΔG^0 basado en los estados estándar para gases, esto es, fugacidad unitaria a la temperatura de reacción. Si la reacción ocurriera en la fase líquida, ΔG^0 se determinaría con los estados estándar en esa fase.

Cuando un componente está como un sólido o líquido puro y la presión no difiere mucho de la correspondiente al estado estándar, su actividad puede considerarse unitaria, sin afectar la constante de equilibrio ni la composición de la fase gaseosa en equilibrio. Por ejemplo:



dado que $a_R(s)$ y $a_T(s)$ son 1.

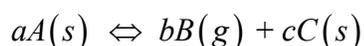
El efecto de P sobre la actividad de un sólido o un líquido es despreciable a presiones moderadas. A valores altos, la relación es

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{V}_i - v_i^0}{RT}$$

Cuando se forman soluciones sólidas o líquidas, las actividades no son unitarias, aun a presiones moderadas, y deben expresarse en términos del producto $x_i \gamma_i$.

6.5.1. Presión de descomposición

Muchos compuestos sólidos pueden descomponerse para dar otro sólido y un gas, siempre que la actividad del producto gaseoso sea menor que el valor de equilibrio, determinado por la temperatura. Sea la relación,



A presiones moderadas,

$$K = a_B^b$$

A presiones bajas,

$$f_i = P_i$$

y como

$$f_i^0 = 1$$

$$P = P_B^b$$

Así,

$$\ln P_B^b = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

o

$$\ln P_B = -\frac{1}{b} \frac{\Delta G^0(T)}{RT}$$

De aquí, conocido T puede determinarse la presión de descomposición, o conocida la presión, determinar por iteración la temperatura.

6.6. TEMPERATURA DE REACCIÓN ADIABÁTICA

Cuando la conversión no es de 100%, la temperatura depende del grado de conversión, el cual depende del equilibrio y por lo tanto de la temperatura. Por esto, es necesario recurrir a un método iterativo para resolver este problema. Resulta práctico usar un gráfico que relacione la conversión con temperatura correspondiente a cada constante de equilibrio, a una presión dada.

Para construir cada curva se seleccionan valores de conversión y con ellos se calculan valores de K. La temperatura correspondiente se obtiene de la relación con ΔG^0 . Con los valores seleccionados de conversión y la ecuación de balance de energía se calcula la temperatura adiabática. Si se consideran las entalpías independientes de la presión, estas últimas curvas resultan que tampoco dependen de ella. Sin embargo, se deben trazar diferentes curvas para distintas temperaturas iniciales de reactantes.

En reacciones adiabáticas exotérmicas, la temperatura adiabática aumenta con la conversión pero ella decrece con incrementos de temperatura. La reacción no puede extenderse más allá de la intersección de las dos curvas (Figura 6.1).

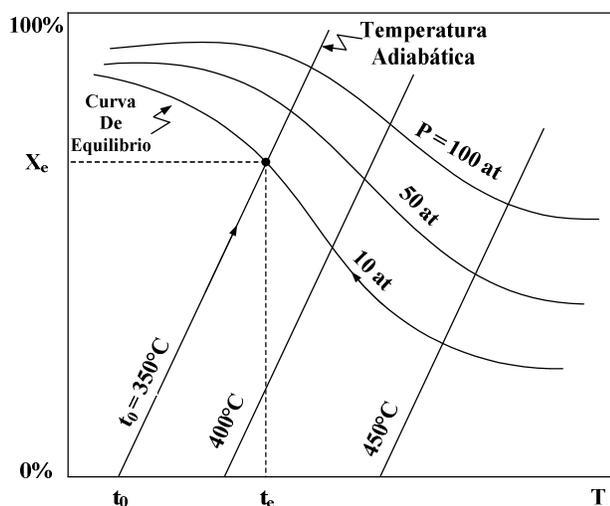


Figura 6.1. Reacción exotérmica

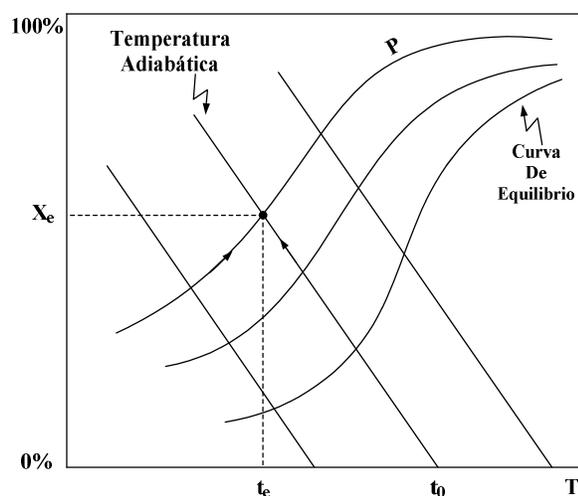


Figura 6.2. Reacción endotérmica

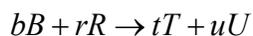
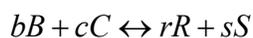
Para reacciones endotérmicas, la conversión se ve favorecida por un aumento de T y la temperatura adiabática baja cuando la reacción ocurre (Figura 6.2). Igualmente, la conversión no puede ser mayor que la dada por la intersección de las dos curvas.

Si el sistema no es adiabático, la curva de equilibrio no varía, en cambio la otra curva debe construirse con la ecuación de balance de energía, considerando el calor intercambiado.

6.7. REACCIONES COMPLEJAS

Cuando ocurren varias reacciones entre los reactantes, la composición de los productos en el equilibrio depende del equilibrio simultáneo de todas las reacciones individuales.

Consideremos las reacciones:



Las constantes de equilibrio son:

$$K_1 = \frac{n_R^r \cdot n_S^s}{n_B^b \cdot n_C^c} K_{\phi 1} \left(\frac{P}{n} \right)^{r+s-b-c}$$

$$K_2 = \frac{n_T^t \cdot n_U^u}{n_B^b \cdot n_R^r} K_{\varphi 2} \left(\frac{P}{n} \right)^{t+u-b-r}$$

$$K_3 = \frac{n_V^v}{n_C^c \cdot n_S^s} K_{\varphi 3} \left(\frac{P}{n} \right)^{v-c-s}$$

Donde:

$$n = n_B + n_C + n_R + n_S + n_T + n_U + n_V + n_{\text{inertes}}$$

Además,

$$\Delta G_1^0 = -RT \ln K_1$$

$$\Delta G_2^0 = -RT \ln K_2$$

$$\Delta G_3^0 = -RT \ln K_3$$

Combinando estas ecuaciones,

$$\Delta G_4^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 = -RT \ln K_1 K_2 K_3 = -RT \ln K_4$$

y

$$K_4 = K_1 K_2 K_3 = \frac{n_T^t \cdot n_U^u \cdot n_V^v}{n_B^{2b} \cdot n_C^{2c}} K_{\varphi 4} \left(\frac{P}{n} \right)^{t+u+v-2b-2c}$$

Aquí los productos intermedios no aparecen en la ecuación de K_4 por lo que debe resolverse simultáneamente las ecuaciones de equilibrio para determinar las composiciones de todos los productos. Solo cuando los productos intermedios no están presentes en cantidades significativas, la ecuación general de K_4 es de utilidad.

6.8. EJEMPLO 6.1

Etanol para ser usado como combustible se obtiene haciendo reaccionar etileno gaseoso con vapor de agua a 200 °C y 34 atm. Bajo estas condiciones están presentes las fases líquidas y gas en equilibrio. Suponer que el etileno no es soluble en la fase líquida. Calcular la composición de ambas fases.

Datos:

$$C_p \text{ (cal/gmol K)} = a + bT + cT^2, \text{ T en K}$$

Sustancia	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$
C ₂ H ₅ OH (g)	7,0	39,7	-11,9
C ₂ H ₄ (g)	2,8	28,6	-8,7
H ₂ O (g)	7,3	2,5	0,0

A 200 °C:

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} = 15,34 \text{ atm} \quad P_{\text{etanol}}^{\text{S}} = 29,82 \text{ atm}$$

% molar etanol (l)	% molar etanol (g)	% molar H ₂ O (g)
1	3,9	45,1
3	11,0	43,8
5	17,0	42,9
10	22,1	41,4

Solución:



$$K = \frac{f_{\text{etanol}}}{f_{\text{etil}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\Delta h^\circ = -10.730 \text{ cal/gmol}$$

$$\Delta g^\circ = -1.780 \text{ cal/gmol}$$

Entonces,

$$\Delta a = 7 - 2,8 - 7,3 = -3,1$$

$$\Delta b = (39,7 - 28,6 - 2,5) \cdot 10^{-3} = 8,7 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = (-11,9 + 8,7) \cdot 10^{-6} = -3,2 \cdot 10^{-6}$$

$$-10.730 = A - 3,1 \cdot 298 + \frac{8,7 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot 298^2 - \frac{3,2 \cdot 10^{-6}}{3} \cdot 298^3$$

$$A = -10,150$$

Además:

$$-1.780 = -10.150 + 3,1 \cdot 298 \cdot \ln 298 - \left(8,7 \cdot 10^{-3} / 2\right) \cdot 298^2 + \left(3,2 \cdot 10^{-6} / 6\right) \cdot 298^3 - 298 \cdot B \cdot R$$

Siendo:

$$B \cdot R = -11,45$$

$$\Delta g^{\circ} = -10.150 + 3,1 \cdot T \cdot \ln T - 0,00435 \cdot T^2 + 0,533 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 11,45 \cdot T$$

Con:

$$T = 200 \text{ }^{\circ}\text{C} = 473 \text{ K}$$

$$\Delta g^{\circ} = 3.492$$

$$\ln K = -3.492 / 1,987 \cdot 473 = -3,716$$

$$K = 0,0243$$

Ahora:

$$f_{\text{etanol}} = x_{\text{et}} \cdot \gamma_{\text{et}} \cdot P_{\text{et}}^{\text{S}} = y_{\text{et}} \cdot P$$

$$f_{\text{etileno}} = y_{\text{etil}} \cdot P$$

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}} = y_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P$$

Entonces:

$$f_{\text{etanol}} = x_{\text{et}} \cdot \gamma_{\text{et}} \cdot 29,82 = y_{\text{et}} \cdot 34$$

$$f_{\text{etileno}} = y_{\text{etil}} \cdot 34$$

$$f_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 15,34 = y_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 34$$

Luego se tiene que:

$$K = \frac{29,82 \cdot x_{\text{et}} \cdot \gamma_{\text{et}}}{34 \cdot y_{\text{etil}} \cdot 15,34 \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{y_{\text{et}}}{y_{\text{etil}} \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{34} = 0,0243$$

$$\frac{x_{\text{et}} \cdot \gamma_{\text{et}}}{y_{\text{etil}} \cdot (1 - x_{\text{et}}) \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = 0,425$$

Como:

$$y_{\text{et}} + y_{\text{etil}} + y_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$x_{\text{et}} \cdot \gamma_{\text{et}} \cdot \frac{29,82}{34} + y_{\text{etil}} + x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{15,34}{34} = 1$$

$$y_{etil} = 1 - 0,877 \cdot x_{et} \cdot \gamma_{et} - 0,451 \cdot x_{H_2O} \cdot \gamma_{H_2O}$$

Agrupando términos:

$$\frac{x_e \cdot \gamma_e}{(1 - x_e) \cdot \gamma_{H_2O} \cdot (1 - 0,877 \cdot x_e \cdot \gamma_e - 0,451 \cdot x_{H_2O} \cdot \gamma_{H_2O})} = 0,425 = R$$

Luego:

x_e	y_e	x_{H_2O}	y_{H_2O}	y_{etil}	γ_e	γ_{H_2O}	R
0,01	0,039	0,99	0,451	0,510	4,45	1,01	0,087
0,03	0,110	0,97	0,438	0,452	4,18	1,00	0,286
0,05	0,170	0,95	0,429	0,401	3,88	1,00	0,494

Por interpolación:

$$\frac{0,05 - 0,03}{0,05 - x} = \frac{0,494 - 0,286}{0,494 - 0,425}$$

Finalmente,

$$x_e = 4,34 \% \quad x_{H_2O} = 95,66 \%$$

$$y_e = 14,35 \% \quad y_{H_2O} = 43,2 \% \quad y_{etil} = 42,45 \%$$

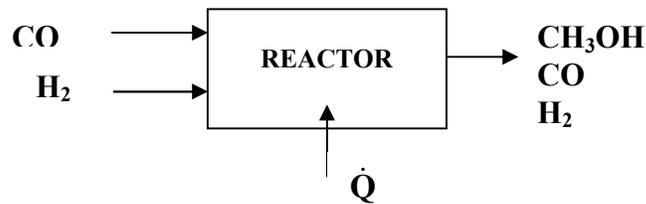
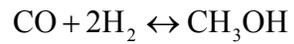
6.9. EJEMPLO 6.2

Un reactor se ha diseñado para operar una mezcla equimolar de CO e H₂ para producir metanol a 223 atm. La alimentación al reactor entra a 660 K y la conversión es un 60 % de la conversión de equilibrio.

- Si el reactor opera isotérmicamente a 660 K, calcular la conversión real y el calor transferido por mol de CO.
- Para una conversión real de 48 %, Calcular la temperatura y el calor transferido por mol de CO si el reactor es isotérmico.
- Si el reactor fuera adiabático, calcular la conversión real y la temperatura de descarga.

Datos:

Componente	ΔH_f^0 , cal/mol	ΔG_f^0 , cal/mol	C_p , cal/mol K
CO	-26.416	-32.808	7,6
H ₂	0	0	7,1
CH ₃ OH	-48.100	-38.700	16,5

Solución:

Balance por componentes:

$$w_{\text{CO}} = 1 \quad w_{\text{H}_2} = 1$$

Balance de masa:

Componente	Entrada	Salida
CO	1	1-x
H ₂	1	1-2x
CH ₃ OH	0	x
Total		2-2x

Los términos del balance de energía en la entrada quedan:

$$\sum h_f^0 = -26.416$$

$$\sum w \cdot C_p = 14,7$$

Los términos del balance de energía en la salida quedan:

$$\begin{aligned}\sum h^{\circ}_f &= -26.416 \cdot (1-x) + x \cdot (-48.100) \\ &= -26.416 - 21.684 \cdot x\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\sum w \cdot C_p &= 7,6 \cdot (1-x) + 7,1 \cdot (1-2 \cdot x) + 16,5 \cdot x \\ &= 14,7 - 5,3 \cdot x\end{aligned}$$

Entonces en el balance de energía:

$$\dot{Q} = -26.416 - 21.684 \cdot x \cdot (-26.416) + (14,7 - 5,3 \cdot x) \cdot (660 - 298) - 14,7 \cdot 660 - 298$$

$$\dot{Q} = -21,684 \cdot x \cdot 5,3 \cdot x \cdot (660 - 298) = -23,602,6 \cdot x$$

Reemplazando en la constante de equilibrio:

$$K = \frac{\frac{x}{2 \cdot (1-x)}}{2 \cdot \left(\frac{1-x}{1-x}\right) \cdot \frac{4 \cdot (1-2 \cdot x)^2}{4 \cdot (1-x)^2}} \cdot P^{1-1-2} = \frac{x \cdot (1-x)}{(1-2 \cdot x)^2} \cdot P^{-2}$$

$$\Delta a = 16,5 - 7,6 - 2 \cdot 7,1 = -5,3$$

$$\Delta h^{\circ} = \Delta h_0 + \Delta a \cdot T = \Delta h_0 - 5,3 \cdot T$$

Además se sabe que el término de la entalpía es:

$$\Delta h^{\circ}_0 = -48.100 - (-26.416) = -21.684$$

$$\Delta h_0 = -21.684 + 5,3 \cdot 298 = -20.104,6$$

$$\Delta g^{\circ}_0 = -38.700 - (-32.808) = -5.892$$

$$\Delta g^{\circ} = \Delta h_0 - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - R \cdot C \cdot T$$

Despejando C:

$$C = \frac{\Delta h_0 - \Delta g^{\circ}_0 - \Delta a \cdot T \cdot \ln T}{R \cdot T}$$

Luego,

$$C = \frac{-20.104,6 - (-5.892) + 5,3 \cdot 298 \cdot \ln 298}{1,987 \cdot 298} = -8,91$$

Como la energía libre es:

$$\Delta g^{\circ} = -20.104,6 + 5,3 \cdot T \cdot \ln T + 17,5 \cdot T$$

y

$$\ln K = -\frac{20.104,6}{1,987 \cdot T} + \frac{5,3 \cdot \ln T}{1,987} - 8,81 = \frac{10.118,07}{T} - 2,67 \cdot \ln T - 8,81$$

Entonces para $T = 660$ K, se obtiene $\ln K = 108$.

$$K = 2,047 \cdot 10^{-5} = \frac{x \cdot (1-x)}{(1-2 \cdot x)^2} \cdot \frac{1}{223^2}$$

$$\frac{x \cdot (1-x)}{(1-2 \cdot x)^2} = 1,018$$

Equilibrio: $x = 27,8$ %

Real : $x = 16,7$ %

Si:

$$x_{real} = 0,48 \text{ y } x_{equil} = 0,48/0,6 = 0,8$$

$$\frac{x \cdot (1-x)}{(1-2 \cdot x)^2} = 223^2 \cdot K$$

Luego:

$$K = 8,937 \cdot 10^{-6}$$

$$\ln K = -11,625 = \frac{10.118,07}{T} - 2,67 \cdot \ln T - 8,81$$

$$\text{Luego } T = 691 \text{ K}$$

$$\dot{Q} = (14,7 - 5,3 \cdot 0,48) \cdot (691 - 298) - 14,7 \cdot (660 - 298) - 21.684 \cdot 0,48$$

$$\dot{Q} = -10.952,412$$

Para un reactor adiabático:

$$\dot{Q} = (14,7 - 5,3 \cdot x) \cdot (T - 298) - 14,7 \cdot (660 - 298) - 21.684 \cdot x$$

$$\dot{Q} = 14,7 \cdot T - 9,702 - 5,3 \cdot x \cdot T - 20.104,6 \cdot x$$

$$0 = T - 660 - 0,3605 \cdot T - 922,23 \cdot x$$

Despejando para T:

$$T = \frac{660 + 922,23 \cdot x}{1 - 0,3605 \cdot x}$$

$$K = \frac{x \cdot (1-x)}{(1-2 \cdot x)^2} \cdot \frac{1}{223^2}$$

Aplicando ln a la expresión anterior:

$$\ln K = \ln \frac{x \cdot (1-x)}{(1-2 \cdot x)^2} - 10,81 = \frac{10.118,07}{T} - 2,67 \cdot \ln T - 8,81$$

$$\ln \frac{x \cdot (1-x)}{(1-2 \cdot x)^2} - 2 = \frac{10.118,07}{T} - 2,67 \cdot \ln T$$

$$\ln \frac{x \cdot (1-x)}{(1-2 \cdot x)^2} - \frac{10.118,07 \cdot (1-0,36 \cdot x)}{(660 + 922,23 \cdot x)} + 2,67 \cdot \ln \frac{(660 + 922,23 \cdot x)}{1-0,36 \cdot x} = 2$$

$$\ln \frac{x \cdot (1-x)}{(1-2 \cdot x)^2} \frac{(660 + 922,23 \cdot x)^{2,67}}{(1-0,36 \cdot x)^{2,67}} - \frac{10,97 \cdot (1-0,36 \cdot x)}{0,7157 + x} = 2$$

Entonces:

$$\begin{aligned} X_e &= 19\% \\ X_{\text{real}} &= 11,4\% \\ T &= 798 \text{ K} \end{aligned}$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

6.1 Para la hidratación de etileno a etanol en fase vapor, obtener una expresión de K y ΔG° en función de T , si se dispone de los siguientes datos:

a)

$$K(145^\circ C) = 6,8 \cdot 10^{-2}$$

$$K(320^\circ C) = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

$$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2$$

Sustancia	a	b	c
Etanol (g)	6,990	3,9740	-11,926
Etileno (g)	2,830	2,8600	-8,726
Agua (g)	7,256	0,2298	0,283

b)

$$K(145^\circ C) = 6,8 \cdot 10^{-2}$$

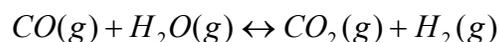
$$\Delta h^\circ(25^\circ C) = -10.940 \text{ cal/mol}$$

c)

Sustancia	$\Delta h^\circ(25^\circ C)$, cal/mol	$\Delta g^\circ(25^\circ C)$, cal/mol
Etanol (g)	-56.240	-40.300
Etileno (g)	12.496	16.282
Agua (g)	-57.798	-54.635

6.2 Calcular la máxima conversión de etileno a etanol por hidratación a $250^\circ C$ y 500 psia. La razón de agua/etileno como reactantes es 5. Suponer solución ideal de gases reales. Usar datos del problema 6.1 a). Determinar la composición de la mezcla en equilibrio.

6.3 Para la reacción



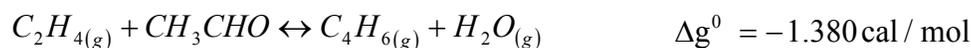
Suponiendo gases ideales, calcular la fracción de vapor que se descompone en los

siguientes casos:

- 1 mol H₂O + 1 mol CO a 1530 °F y 1 atm.
- 1 mol H₂O + 1 mol CO a 1530 °F y 19 atm.
- 1 mol H₂O + 1 mol CO + 2 moles N₂ a 1530 °C y 1 atm
- 2 mol H₂O + 1 mol CO + 2 moles N₂ a 1530 °F y 1 atm
- 1 mol H₂O + 1 mol CO + 2 moles N₂ a 1530 °F y 1 atm
- 1 mol H₂O + 1 mol CO + 2 moles N₂ a 2500 °F y 1 atm

6.4 Si 0,005 lbmol de C se quema con 0,03 lbmol de aire a 77 °F en un cilindro de 1 ft³, adiabático. Suponiendo comportamiento de gas ideal y que se ha alcanzado el equilibrio, determinar temperatura, presión y composición final.

6.5 Calcular la conversión de equilibrio de etanol a butadieno a 427 °C y 1 atm suponiendo que ocurran las siguientes reacciones:



6.6 Para la hidrogenación de benceno a ciclohexano a 500 °R y 30 atm en fase líquido-vapor. Suponiendo comportamiento ideal, determinar:

- Composición y cantidad de ambas fases en equilibrio.
- Conversión de benceno a ciclohexano.
- Razón molar mínima y máxima de H₂ a benceno para que las dos fases estén presentes en el equilibrio.

Datos:

Δg_f^0 (500 K) para $f_{ig}^0=1$, en cal/mol	
Benceno:	39.240
Ciclohexano:	34.070

Presión de vapor (500 K), cal

Benceno:	23,0
Ciclohexano:	19,7

6.7 La mezcla de 7,8% SO₂ 10,8% O₂ y 81,4% N₂ entra a un convertidor a 400 °C. Calcular la temperatura en el convertidor si este opera adiabáticamente.

6.8 Calcular la presión de descomposición del CaCO₃ a 1000 K y la temperatura necesaria para producir la descomposición a 1 atm.

6.9 La reducción de FeO a hierro metálico se consigue con una mezcla de 20% de CO y 80% de N₂ a 1.000 °C y 1 atm. Calcular la cantidad de Fe que se produce con 1.000 ft³ de gas a 1000 °C y 1 atm, suponiendo que se alcanza el equilibrio. (K (1000 °C) = 0,403)

7. COMPRESIÓN, EXPANSIÓN Y LICUACIÓN DE GASES

La compresión de gases tiene por objeto facilitar su transporte y almacenaje, o también para el caso de procesos que requieran altas presiones, como por ejemplo, en hidrogenación, en la síntesis del amoníaco, en la manufactura del polietileno.

Para los propósitos del curso, en el estudio de compresión interesan dos aspectos básicos: los equipos a usar y el cálculo de la potencia de compresión.

7.1. COMPRESORES

La compresión se consigue mediante equipos que proporcionan energía al gas por medio de un eje en rotación o un pistón que se desplaza. Según esto, los compresores se clasifican en:

Compresores centrífugos o turbocompresores.

Compresores recíprocos o de pistón.

Compresores rotatorios de desplazamiento positivo.

En este curso se considerarán los compresores centrífugos y recíprocos ya que los de desplazamiento positivo no dan altas presiones y se usan más bien para mover gases.

7.1.1. COMPRESORES CENTRÍFUGOS

El elemento de compresión es un impulsor de aletas en rotación dentro de un difusor, voluta o carcasa. El impulsor proporciona energía al gas por acción centrífuga y luego la energía cinética adquirida se convierte en energía de flujo (P_v) por gradual desaceleración en la caja del compresor. Estos equipos operan en forma continua y se emplean hasta presiones moderadas (50 psia en una sola etapa) y para capacidades o flujos volumétricos altos (500 a 200.000 ft³/min).

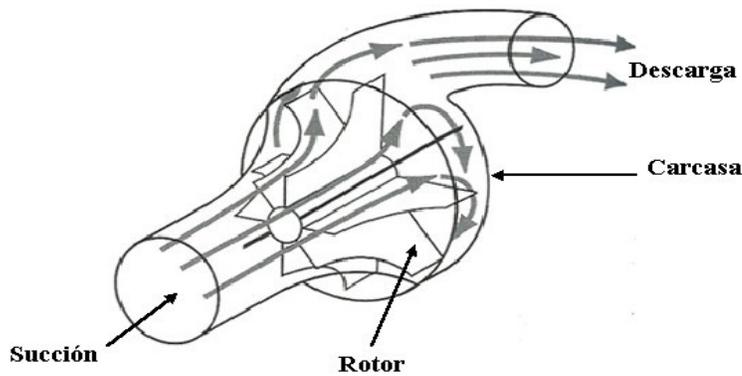


Figura 7.1. Principio de compresor centrífugo

7.1.2. COMPRESORES RECÍPROCOS

El elemento de compresión es un pistón que se mueve en forma alternada dentro de un cilindro, proporcionando energía al gas por acción directa. Se usan para presiones altas (sobre 50 psia.) y capacidades moderadas (3000 ft³/min o menos). La máxima razón de compresión por etapa es entre 3:1 a 4:1.

El pistón al retroceder succiona gas a la presión P_1 (a-b en el diagrama P-v); luego lo comprime hasta P_2 (b-e o b-c según si el proceso es adiabático o isotérmico); la descarga ocurre a presión constante P_2 (e-d). El efecto neto es de flujo pero la etapa de compresión es sin flujo.

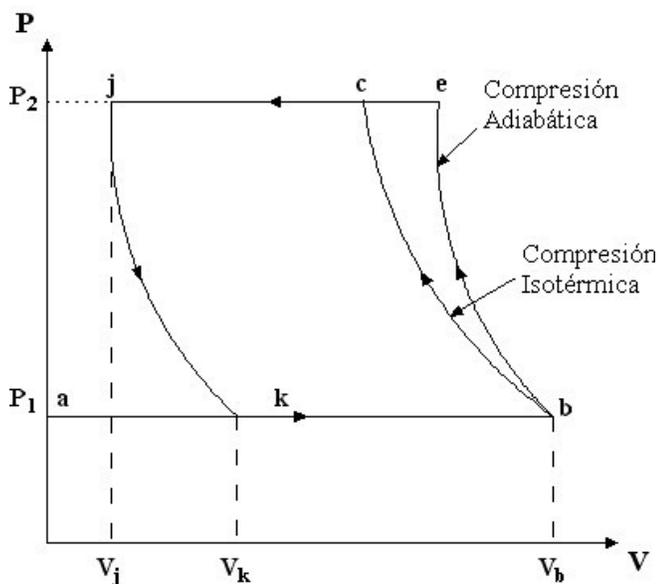


Figura 7.2. Representación en un diagrama P-v de las etapas de la compresión

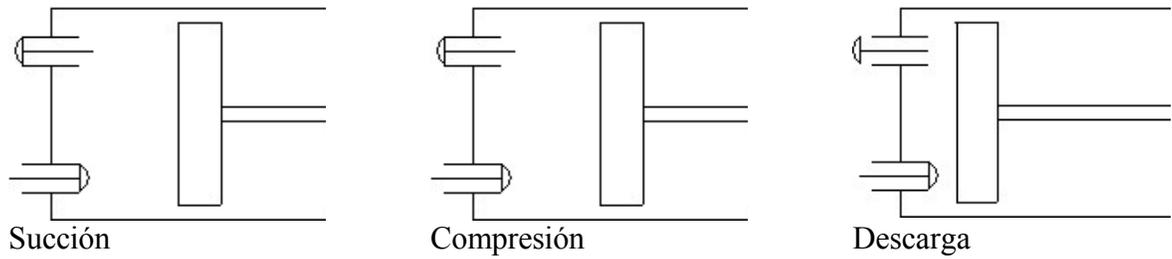


Figura 7.3. Representación de las etapas de succión, compresión y descarga

Al término de la descarga queda algo de gas a la presión P_2 . El volumen ocupado por dicho gas, V_j , se conoce como volumen muerto. Cuando retroceda el pistón, el gas en V_j se expande y la válvula de admisión no se abre hasta alcanzar P_1 . Así, desde V_j a V_k el pistón se desplaza sin admitir gas fresco.

La razón entre el volumen muerto y el volumen barrido por el pistón ($V_b - V_j$) se llama fracción de volumen muerto y varía desde 2% a 6%, según el diseño del compresor:

$$c = \frac{V_j}{V_b - V_j} \quad 7.1$$

Se define la eficiencia volumétrica como la razón entre volumen de gas fresco admitido ($V_b - V_k$) y el barrido por el pistón:

$$\eta_v = \frac{V_b - V_k}{V_b - V_j} \quad 7.2$$

η_v determina la capacidad del compresor y varía desde 50 a 90%.

Si la expansión (j - k) es isentrópica y el gas es ideal,

$$\eta_v = \frac{V_b - V_j \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1/\gamma}}{V_b - V_j} = 1 + c - c \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1/\gamma} \quad 7.3$$

Para gases reales,

$$\eta_v = \frac{\left(V_b - V_j \left(\frac{z_1 \cdot T_1 \cdot P_2}{z_2 \cdot T_2 \cdot P_1} \right) \right)}{V_b - V_j} = 1 + c - c \left(\frac{z_1 \cdot T_1 \cdot P_2}{z_2 \cdot T_2 \cdot P_1} \right) \quad 7.4$$

Si se aproxima que:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\eta_V = 1 + c - c \left(\frac{z_1}{z_2} \right) \cdot \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1/\gamma} \quad 7.5$$

7.1.3. SELECCIÓN DE COMPRESORES

Para una selección preliminar, existen cartas basadas en la presión de descarga y la capacidad. Sin embargo, la decisión definitiva debe resultar de un balance económico, considerando costos de equipo, de manutención (menores en centrífugos), de reparación (menores en recíprocos), etc.

En general, se recomiendan los compresores recíprocos para presiones altas y capacidades bajas a moderadas y los compresores centrífugos para altas capacidades y presiones moderadas. Para presiones y capacidades moderadas, en que no es económico usar equipos centrífugos o recíprocos, los compresores rotatorios son los más ventajosos.

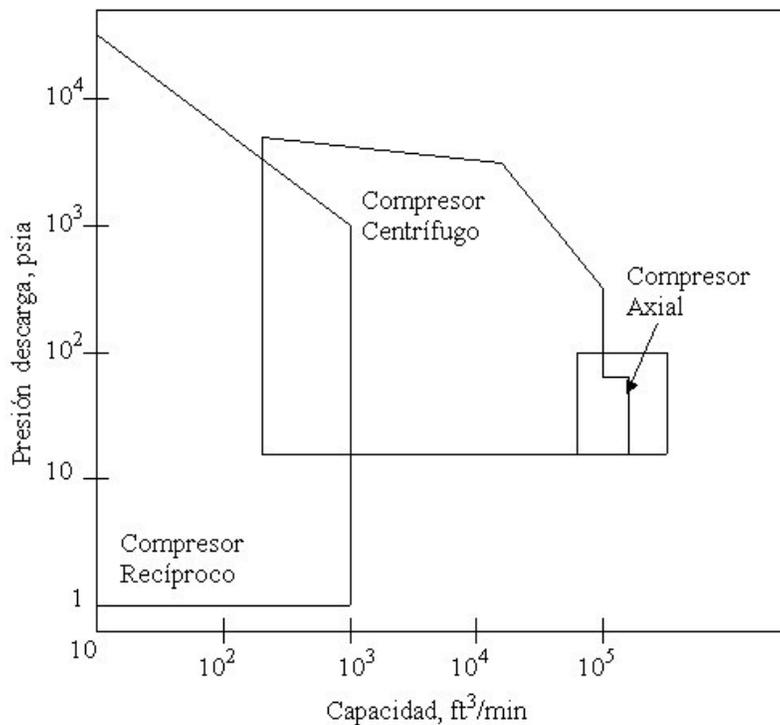


Figura 7.4. Relación entre el tipo de compresor, capacidad y presión de descarga

Datos para la selección:

- Succión: P, T y capacidad.
- Descarga: P y T máxima permisible.

- c) Límites de operación: mínimo caudal para operación estable, máxima presión y caudal.
- d) Propiedades del gas: composición, punto de inflamación, partículas en suspensión, etc.
- e) Otros factores: energía disponible, contaminación de los gases, facilidad de mantenimiento y reparación, preferencia personal, etc.

7.2. POTENCIA DE COMPRESIÓN

Se obtiene de la ecuación de balance de energía total y de energía mecánica:

$$-\dot{W} = \Delta H - \dot{Q} + \frac{\Delta \bar{v}^2}{2g_c} + \frac{g\Delta z}{g_c} = \int \dot{V} dP + F + \frac{\Delta \bar{v}^2}{2g_c} + \frac{g\Delta z}{g_c} \quad 7.6$$

Si el proceso es reversible, el trabajo de compresión es mínimo y despreciando los términos de energía cinética y potencial:

$$-\dot{W} = \Delta H - \int T dS = \int \dot{V} dP \quad 7.7$$

7.2.1. COMPRESIÓN ISOTÉRMICA

En este caso debe usarse un sistema de refrigeración tal que la velocidad de transferencia de calor desde el compresor sea similar a la velocidad de compresión. Esta condición en la práctica no se cumple. Aquí,

$$-\dot{W}_T = \Delta H_T - T\Delta S_T = \int \dot{V}_T dP \quad 7.8$$

Si se trata de gases ideales $\Delta H_T^* = 0$ y

$$-\dot{W}_T^* = -T\Delta S^* = \dot{n}RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad 7.9$$

En gases reales, ΔH y ΔS pueden obtenerse de datos experimentales, de tablas de propiedades generalizadas o de ecuaciones de estado.

7.2.2. COMPRESIÓN ISENTRÓPICA

En la práctica, los compresores operan en forma aproximadamente adiabática, y si además es reversible,

$$-\dot{W}_S = \Delta H_S = \int \dot{V}_S dP \quad 7.10$$

Para gases ideales,

$$-\dot{W}_S^* = \dot{n} \int_{T_1}^{T_2} C_P^* dT \quad 7.11$$

$$-\dot{W}_S^* = \dot{n} \cdot C_P^* \cdot (T_2 - T_1) \quad 7.12$$

pero,

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

y de

$$\bar{C}_P^* - \bar{C}_V^* = R \quad \text{y} \quad \frac{\bar{C}_P^*}{\bar{C}_V^*} = \gamma$$

y

$$-\dot{W}_S = \frac{\dot{n} \gamma R T_1}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad 7.13$$

Para gases reales, ΔH se obtiene de datos experimentales o de tablas de propiedades generalizadas:

$$(H_2 - H_1) = \dot{n} \left[(h_1^* - h_1) - (h_2^* - h_2) + (h_2^* - h_1^*) \right] \quad 7.14$$

En que

$$(h_2^* - h_1^*) = \bar{C}_P^* (T_2 - T_1)$$

T_2 se determina de la condición:

$$\Delta S = 0 = (s_1^* - s_1) - (s_2^* - s_2) + (s_2^* - s_1^*)$$

Con:

$$s_2^* - s_1^* = \bar{C}_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

También pueden usarse ecuaciones de estado para calcular la integral $\int \dot{V} dP$ y T_2 ; por ejemplo:

$$-\dot{W}_S = \dot{n} R \int_{T_1}^{T_2} d \ln P \quad 7.15$$

7.2.3. COMPRESIÓN POLITRÓPICA

Puesto que la compresión isotérmica y la isentrópica son solo idealizaciones ya que el proceso real es intermedio entre isotérmico e isentrópico, es frecuente calcular el trabajo con ecuaciones empíricas que den la trayectoria real del proceso. La forma más conveniente de ella es:

$$P \cdot v^k = cte. \quad 7.16$$

en que k se determina experimentalmente con el gas a comprimir y en el equipo a usar. Esta ecuación supone proceso reversible y gas ideal.

Como la ecuación propuesta es similar a la del proceso isentrópico $Pv^\gamma = cte$, el trabajo politrópico es:

$$-\dot{W}_P^* = \frac{\dot{n}kRT_1}{k-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \quad 7.17$$

7.2.4. EFICIENCIA DE COMPRESIÓN

Ningún compresor real opera reversiblemente debido a que el proceso ocurre a velocidad finita y se presentan efectos de fricción interna (viscosidad) y de fricción mecánica. Por esto, el trabajo real se obtiene de la eficiencia de compresión y del trabajo reversible:

$$\text{Eficiencia de compresión} = \eta_C = \frac{W_{reversible}}{W_{real}} \cdot 100 \quad 7.18$$

Esta eficiencia puede separarse en dos factores: una eficiencia interna o indicada que solo considera la fricción interna y una eficiencia mecánica o externa:

$$\eta_C = \eta_i \cdot \eta_m \quad 7.19$$

En que

$$\eta_i = \frac{\text{Trabajo reversible}}{\text{Trabajo real interno}} \quad 7.20$$

$$\eta_m = \frac{\text{Trabajo real interno}}{\text{Trabajo real total}} \quad 7.21$$

El trabajo real interno es el necesario para llevar el gas desde el estado inicial al estado final considerando solo las variables de estado del gas, en cambio el trabajo total incluye la energía gastada considerando los efectos de fricción mecánica. η_i varía entre un 70 a un 90% y η_m desde 80-85% en compresores recíprocos y desde 90-98% en compresores centrífugos.

Según el proceso, se pueden definir diferentes eficiencias, así para compresión adiabática:

$$\eta_i = \frac{(H_2 - H_1)_S}{H'_2 - H_1} \quad 7.22$$

En que H_2 es la entalpía real del gas a P_2 :

$$H_2 = \frac{(H_2 - H_1)_S}{\eta_i} + H_1 \quad 7.23$$

y

$$-\dot{W} = \dot{n} \frac{(h_{2S} - h_1)}{\eta_i} = \dot{n}(h_{2S} - h_1) \quad 7.24$$

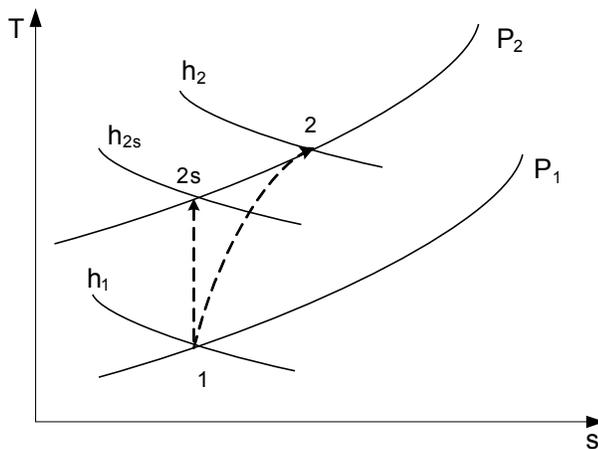


Figura 7.5. Diagrama $T - s$ para el comportamiento real del compresor

7.3. COMPRESIÓN EN ETAPAS

Varias razones justifican la compresión multietapa con enfriamiento del gas entre las etapas:

1) La compresión adiabática eleva considerablemente la temperatura del gas, lo que exige lubricantes especiales, paredes del compresor muy resistentes, aparte del peligro de explosión.

2) En compresores recíprocos, de acuerdo al valor de P_2 , la fracción de volumen muerto puede tender al valor:

$$c = \frac{1}{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1} \tag{7.25}$$

y la eficiencia volumétrica se haría próxima a cero, por lo que el flujo de gas sería nulo:

$$\eta_v = 1 + c \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \right] \tag{7.26}$$

La compresión multietapa reduce el trabajo de compresión; este hecho puede demostrarse por comparación de áreas en un diagrama P- v.

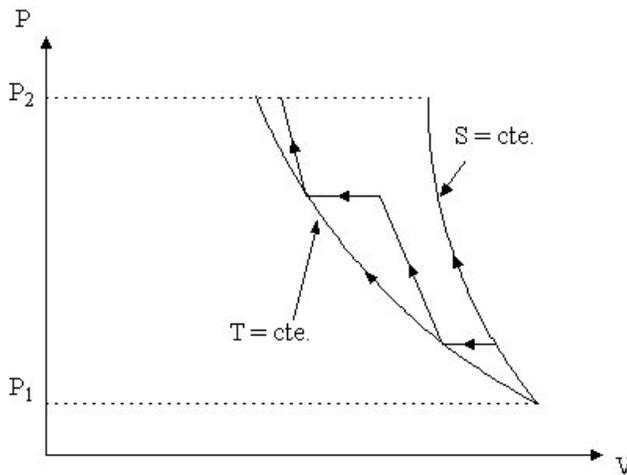


Figura 7.6. Diagrama P-v para la compresión multietapa

Del diagrama, se observa que la compresión isotérmica requiere menor trabajo pues el área bajo la curva de $T = cte.$ proyectada sobre el eje P es más pequeña. El trabajo isentrópico es mayor, siendo el trabajo en etapas intermedio, aproximándose al isotérmico cuando aumenta el número de etapas.

De acuerdo con lo expuesto, convendría trabajar con el mayor número de etapas, pues así el proceso se iría aproximando a la compresión isotérmica. Sin embargo, al aumentar el número de etapas el gasto en equipos de enfriamiento y de agua de refrigeración aumentará por lo que el diseño óptimo será aquel que tenga un costo total mínimo, considerando costos fijos (equipos de compresión y enfriamiento) y costos variables (de energía de compresión, agua de refrigeración y su bombeo y costos de mantenimiento).

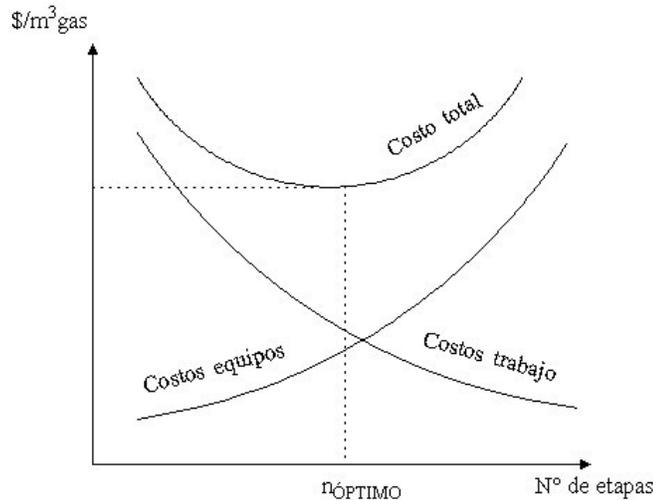


Figura 7.7. Relación entre los costos del proceso y número de etapas

En base a las consideraciones hechas y a las de tipo económico, la razón de presiones en una etapa no debe ser superior a 5 ni inferior a 3. Por otro lado, la práctica y los costos limitan el número de etapas a 10 como máximo.

Se recomienda usar las siguientes presiones máximas según el número de etapas:

N	1	2	3	4	6	6-10
P, Puig	80	400	1.200	3.000	5.000	15.000

7.3.1. POTENCIA DE COMPRESIÓN MULTIETAPA

Consideremos un gas que entra a la primera etapa a P_1 y T_1 y se comprime isentrópicamente hasta P_2 , T'_2 . Luego se enfría a presión constante hasta T_2 y así sucesivamente hasta llegar a la etapa n .

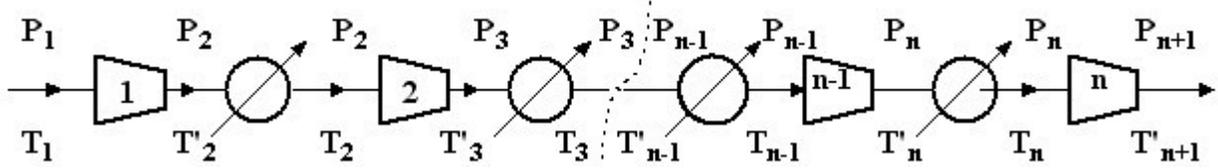


Figura 7.8. Compresión multietapa con enfriamiento intermedio

El trabajo total será la suma de los trabajos de cada etapa:

$$-W = (-W_1) + (-W_2) + \dots + (-W_{n-1}) + (-W_n) \quad 7.27$$

$$-W = (H'_2 - H_1) + (H'_3 - H_2) + \dots + (H'_n - H_{n-1}) + (H'_{n+1} - H_n) \quad 7.28$$

Si el enfriamiento en cada etapa es hasta la temperatura inicial (“enfriamiento perfecto”), entonces:

$$T_1 = T_2 = T_3 = \dots = T_{n-1} = T_n \quad 7.29$$

Si además se trata de un gas ideal de γ constante, entonces:

$$-W_S^* = \frac{RT_1\gamma}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] + \frac{RT_1\gamma}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P_3}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] + \dots + \frac{RT_1\gamma}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P_{n+1}}{P_n} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right]$$

$$-W_S^* = \frac{RT_1\gamma}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} + \left(\frac{P_3}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} + \dots + \left(\frac{P_{n+1}}{P_n} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - n \right] \quad 7.30$$

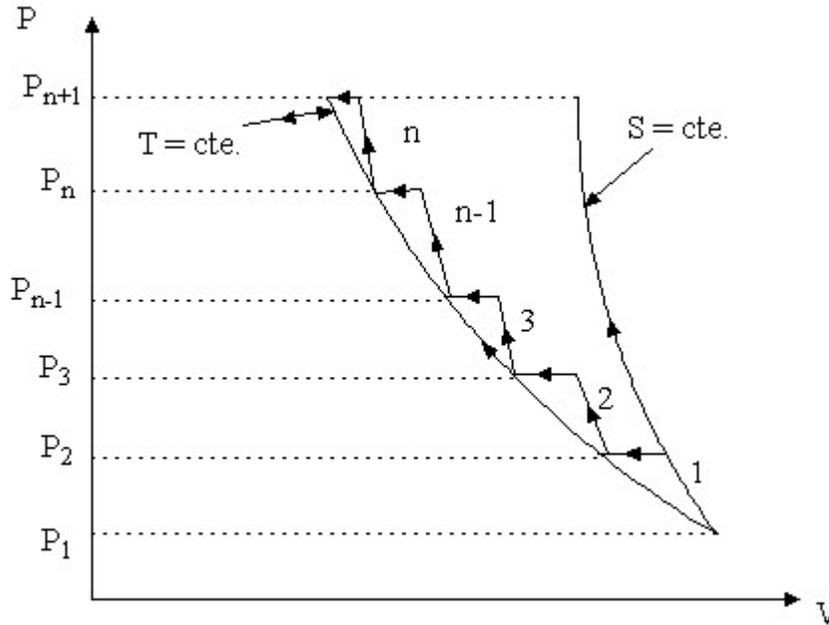


Figura 7.9. Diagrama P-v para la compresión multietapa

Las presiones intermedias P_2, P_3, \dots, P_n pueden tener cualquier valor entre P_1 y P_{n+1} , pero existe un conjunto particular para las cuales el trabajo es mínimo. Con el objeto de determinar ese conjunto se considera que cada presión intermedia varía en forma independiente y se aplica el criterio para minimizar una función:

$$\frac{\partial W_S^*}{\partial P_2} = \frac{\partial W_S^*}{\partial P_3} = \dots = \frac{\partial W_S^*}{\partial P_n} = 0 \quad 7.31$$

Así,

$$\frac{\partial W_S^*}{\partial P_2} = 0 = \frac{RT_1\gamma}{\gamma-1} \left[\left(\frac{1}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \cdot \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right) P_2^{-\frac{1}{\gamma}} + P_3^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \cdot \left(\frac{\gamma-1}{\gamma} \right) \cdot \left(\frac{1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \cdot \left(-\frac{1}{P_2^2} \right) \right]$$

De donde,

$$P_2 = \sqrt{P_1 \cdot P_3} \quad 7.32$$

o

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_3}{P_2} = \left(\frac{P_3}{P_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 7.33$$

Similarmente,

$$\frac{P_3}{P_2} = \frac{P_4}{P_3} = \left(\frac{P_4}{P_2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{P_n}{P_{n-1}} = \frac{P_{n+1}}{P_n} = \left(\frac{P_{n+1}}{P_{n-1}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Así,

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_3}{P_2} = \frac{P_4}{P_3} = \dots = \frac{P_n}{P_{n-1}} = \frac{P_{n+1}}{P_n} = r \quad 7.34$$

Es decir, las razones de presiones en cada etapa deben ser iguales, lo cual implica que el trabajo en ellas es el mismo y por lo tanto en cada compresor.

Como

$$\frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{P_3}{P_2} \cdot \frac{P_4}{P_3} \cdot \dots \cdot \frac{P_n}{P_{n-1}} \cdot \frac{P_{n+1}}{P_n} = r^n = \frac{P_{n+1}}{P_1}$$

Luego,

$$r = \left(\frac{P_{n+1}}{P_1} \right)^{\frac{1}{n}} \quad 7.35$$

y

$$W_S^* = \frac{nRT_1\gamma}{\gamma-1} \left[\left(\frac{P_{n+1}}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{n\gamma}} - 1 \right] \quad 7.36$$

Si el enfriamiento no es hasta la temperatura inicial y la compresión no es reversible con eficiencias en cada etapa $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$, el trabajo total es:

$$-W^* = \frac{RT_1\gamma}{\eta_1(\gamma-1)} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\eta_1}} - 1 \right] + \frac{RT_2\gamma}{\eta_2(\gamma-1)} \left[\left(\frac{P_3}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\eta_2}} - 1 \right] + \dots + \frac{RT_n\gamma}{\eta_n(\gamma-1)} \left[\left(\frac{P_{n+1}}{P_n} \right)^{\frac{\gamma-1}{\eta_n}} - 1 \right] \quad 7.37$$

Las presiones óptimas intermedias que hacen mínimo el trabajo son:

$$P_2 = \sqrt{P_1 \cdot P_3} \cdot \left(\frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{\eta_2}{\eta_1} \right)^{\frac{\gamma}{2(\gamma-1)}} = \sqrt{P_1 \cdot P_3} \cdot K_2^{1/2}$$

$$P_3 = \sqrt{P_2 \cdot P_4} \cdot \left(\frac{T_3 \cdot \eta_2}{T_2 \cdot \eta_3} \right)^{\frac{\gamma}{2(\gamma-1)}} = \sqrt{P_2 \cdot P_4} \cdot K_3^{1/2} \quad 7.38$$

$$P_n = \sqrt{P_{n-1} \cdot P_{n+1}} \cdot \left(\frac{T_n \cdot \eta_{n-1}}{T_{n-1} \cdot \eta_n} \right)^{\frac{\gamma}{2(\gamma-1)}} = \sqrt{P_{n-1} \cdot P_{n+1}} \cdot K_n^{1/2}$$

Así,

$$\begin{aligned} \frac{P_2}{P_1} &= \frac{P_3}{P_2} \cdot K_2 \quad \text{ó} \quad r_1 = r_2 \cdot K_2 \\ \frac{P_3}{P_2} &= \frac{P_4}{P_3} \cdot K_3 \quad \text{ó} \quad r_2 = r_3 \cdot K_3 \\ \frac{P_n}{P_{n-1}} &= \frac{P_{n+1}}{P_n} \cdot K_n \quad \text{ó} \quad r_{n-1} = r_n \cdot K_n \end{aligned} \quad 7.39$$

De aquí,

$$r_2 = r_1 / K_2, \quad r_3 = r_2 / K_3 = r_1 / K_2 \cdot K_3, \quad r_n = r_{n-1} / K_n = r_1 / K_2 \cdot K_3 \cdot \dots \cdot K_n \quad 7.40$$

Como

$$\begin{aligned} r_1 \cdot r_2 \cdot \dots \cdot r_n &= \frac{P_{n+1}}{P_1} \\ r_1 \cdot \frac{r_1}{K_2} \cdot \frac{r_1}{K_2 K_3} \cdot \dots \cdot \frac{r_1}{K_2 \dots K_n} &= \frac{r_1^n}{K_2^{n-1} K_3^{n-2} \dots K_n} = \frac{P_{n+1}}{P_1} \end{aligned} \quad 7.41$$

$$r_1 = \left(\frac{P_{n+1}}{P_1} \right)^{\frac{1}{n}} K_2^{\frac{n-1}{n}} K_3^{\frac{n-2}{n}} \dots K_n^{\frac{1}{n}} \quad 7.42$$

$$r_2 = \frac{r_1}{K_2} \quad 7.43$$

Dado que los r_i , T_i y η_i son diferentes en cada etapa, el trabajo en ellas no es igual, así como los compresores.

Para gases reales,

$$-W = \sum \Delta H_i \quad 7.44$$

en que los ΔH_i se obtienen de datos experimentales o de propiedades generalizadas.

Las presiones intermedias óptimas sólo se pueden estimar en forma aproximadas usando el criterio obtenido para gases ideales, siempre que no se produzca condensación. Este fenómeno es

peligroso si ocurre en el compresor y debe tenerse en cuenta en el diseño. Afortunadamente, sólo se presenta en gases de alta capacidad calórica como el benceno. Si la condensación se produce en los enfriadores, es fácil retirar el líquido antes de pasar a la etapa siguiente.

Cuando se trata de dos etapas, hay una sola presión intermedia y el valor óptimo se obtiene del trabajo mínimo en una curva de trabajo total versus presión intermedia.

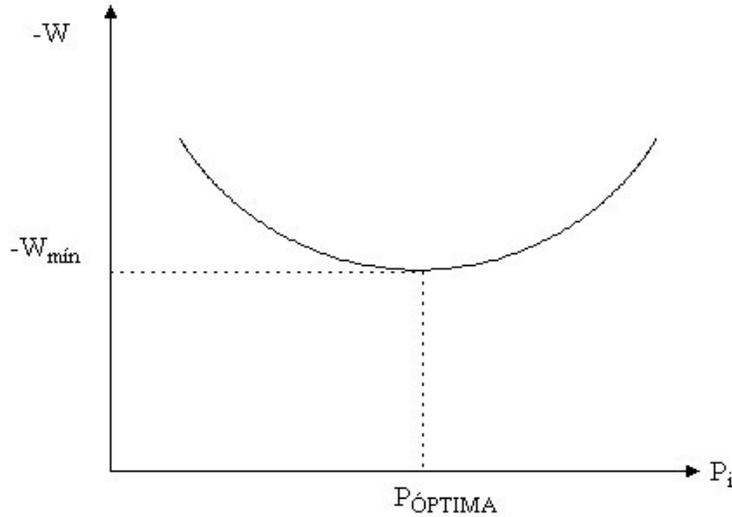


Figura 7.10. Presión óptima para el trabajo de compresión mínimo

7.4. EXPANSIÓN DE GASES

La expansión de gases se utiliza en la producción de trabajo mecánico en máquinas recíprocas y centrifugas y en motores de combustión interna. En las primeras la expansión es de vapor de agua y corresponde a la operación inversa a al compresión. En los otros equipos, se expanden los gases producidos por combustión. En estas aplicaciones interesa los equipos a usar (ya descritos en el capítulo de compresión de gases) y el cálculo del trabajo producido (también estudiado en el capítulo anterior).

Otra aplicación de la expansión de gases es en los procesos de enfriamiento y licuación de gases utilizados en refrigeración. En este caso interesan los equipos y el cálculo de la caída de temperatura.

En esta sección también se incluye como aplicación de la expansión, en procesos de carga y descarga de estanques.

7.4.1. EXPANSIÓN ISENTRÓPICA

Se utiliza en la producción de trabajo y en sistemas de licuación y refrigeración. Los equipos y métodos de cálculo son similares a los usados en compresión, salvo que la eficiencia de expansión se define como el cociente entre el trabajo real y el reversible.

7.4.2. EXPANSIÓN ISENTÁLPICA

Si se expande un fluido a través de una restricción de área (válvula o tapón poroso) por efecto de una gradiente finita de presión, el proceso es altamente irreversible, aun cuando el fluido se mueva hacia y desde la restricción en forma aproximadamente reversible. Este proceso ocurre sin transferencia de trabajo y puede considerarse adiabático y con cambios de energía cinética y potencial despreciables. Por esto, de la ecuación de balance de energía en estado estacionario,

$$w \cdot \Delta h = 0 \qquad 7.45$$

De allí que este tipo de expansión se llama isentálpica, aunque también se le conoce como “expansión libre” o de Joule-Thomson. Ella tiene gran aplicación en licuación y refrigeración.

Como para un gas ideal, h es solo función de T , luego esta expansión es también isotérmica. Sin embargo, si los cambios de energía cinética no son despreciables Δh no es nulo y T puede cambiar.

Cuando se dispone de datos experimentales en forma de tablas o diagramas es fácil determinar la caída de temperatura:

$$h_1(T_1, P_1) = h_2(T_2, P_2)$$

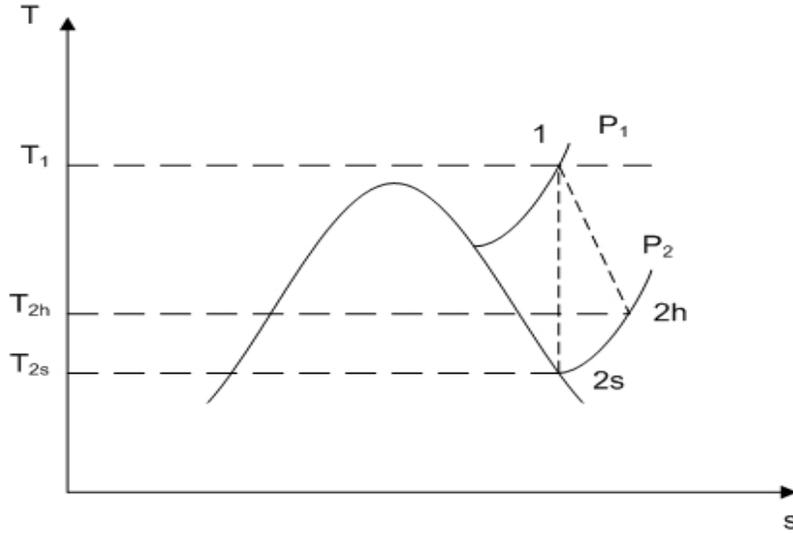


Figura 7.11. Diagrama T-s de proceso de expansión

Puesto que se conoce T_1 , P_1 y P_2 .

Si se usan propiedades generalizadas, T_2 debe obtenerse por iteración de la ecuación:

$$\Delta h = 0 = (h_1^* - h_1) - (h_2^* - h_2) + \int_{T_1}^{T_2} C_p^* dT \quad 7.46$$

Cuando se produce condensación, T_2 sería la temperatura de saturación correspondiente a P_2 ; así podría determinarse $(h_2^* - h_2)$ y con ello el título de la mezcla:

$$(h_2^* - h_2) = x(h_2^* - h_2)_{VS} + (1-x)(h_2^* - h_2)_{LS} \quad 7.47$$

Del diagrama T-s puede verse que la expansión isentrópica produce caídas de temperatura mayores, además de producir trabajo útil. Sin embargo, el equipo es más alto que el de una válvula, aparte que puede producirse condensación y las máquinas isentrópicas no deben operar con vapores que tengan humedades superiores al 10%.

En ciertos casos la expansión isentálpica puede producir un calentamiento del gas, efecto que puede determinarse a través del coeficiente de Joule-Thomson, definido como:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \frac{-(\partial h / \partial P)_T}{(\partial h / \partial T)_P} = \frac{T(\partial v / \partial T)_P - v}{P} \quad 7.48$$

Si $(\partial v / \partial T)_P > V/T$, T decrece en la expansión y μ_{JT} es positivo; si es igual a V/T , T no varia y $\mu_{JT} = 0$ (gas ideal); y si es menor, T crece y $\mu_{JT} < 0$.

En un diagrama P-T, las curvas isentálpicas presentan pendientes negativas ($\mu_{JT} < 0$), cero y positivas, dependiendo de P y T. Todos los puntos de $\mu_{JT} = 0$ quedan sobre una curva particular, llamada de inversión (dibujada de segmento).

Para cada presión menor que la máxima de inversión hay dos temperaturas de inversión. La región dentro de la curva de inversión corresponde a enfriamiento ($\mu_{JT} > 0$) y la exterior a calentamiento ($\mu_{JT} < 0$).

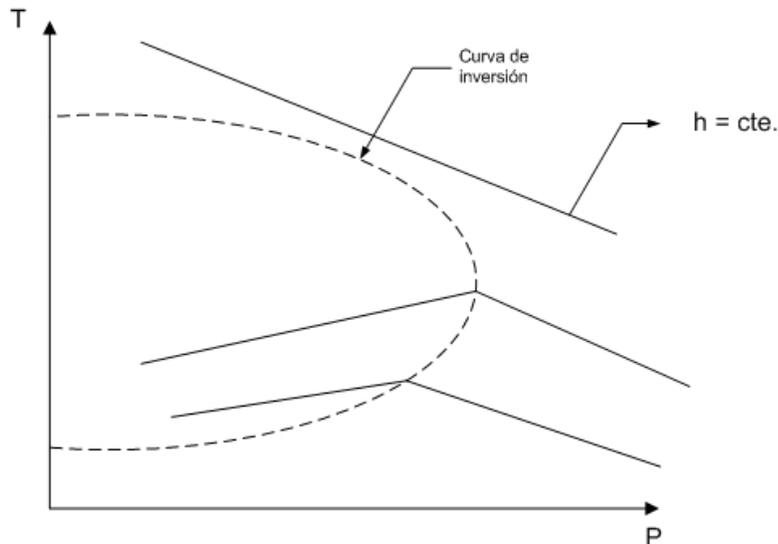


Figura 7.12. Curva de inversión

7.5. CARGA Y DESCARGA DE ESTANQUES A PRESIÓN

Es un proceso transiente en que hay solo flujo de entrada (carga) o de salida (descarga). Por esto, el balance de masa queda como:

$$\frac{dM_s}{d\theta} = \pm w = \pm \frac{dm}{d\theta} \quad 7.49$$

en que M_s es la masa de fluido en el estanque, $+w$ es el flujo de carga y $-w$ de descarga.

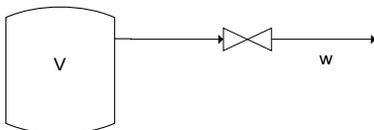


Figura 7.13. Descarga de estanque

La ecuación de balance de energía toma la forma:

$$\frac{d(M_s u_s)}{d\theta} = \dot{Q} \pm wh \tag{7.50}$$

Siendo \dot{W} ; $\frac{1}{2}v^2$ y $\frac{gh}{g_c}$ despreciables.

Combinando (7.49) y (7.50),

$$\frac{d(M_s u_s)}{d\theta} = \dot{Q} \pm \frac{dM_s}{d\theta} h \tag{7.51}$$

7.5.1. CARGA DESDE UNA LÍNEA DE CONDICIONES CONSTANTES

En este caso, $h=h_0(T_0,P_0)=cte$, así la ecuación (7.51) puede integrarse entre dos tiempos:

$$M_2 u_2 - M_1 u_1 = \int \dot{Q} d\theta + (M_2 - M_1) h_0 \tag{7.52}$$

Reemplazando $u = h - Pv$, $\int \dot{Q} d\theta$ y como el volumen del estanque V es constante:

$$V = M_1 v_1 = M_2 v_2 \tag{7.53}$$

Así, (7.52) queda:

$$M_2 h_2 - M_1 h_1 - V(P_2 - P_1) = Q + (M_2 - M_1) h_0 \tag{7.54}$$

Con esta ecuación, conocidas las condiciones iniciales en el estanque (T_1, P_1), Q y la presión final P_2 , se puede determinar T_2 y M_2 .

Si se trata de gas ideal:

$$M_2 = \frac{P_2 V M}{RT_2} \quad M_1 = \frac{P_1 V M}{RT_1}$$

$$h^* = h^{*0} + \overline{C_p^*} (T - T^0)$$

$$\overline{C_p^*} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}$$

en que M es el peso molecular del gas. Reemplazando las relaciones anteriores en (7.54) y ordenando términos respecto a T_2 ,

$$T_2 = \frac{T_0\gamma}{1 + \frac{P_1}{P_2}(\gamma T_0/T_1 - 1) - Q(\gamma - 1)/VP_2M} \quad 7.55$$

Si el proceso es adiabático (no siempre es posible hacer esta consideración por la baja capacidad calórica del gas respecto a la del estanque):

$$T_2 = \frac{T_0\gamma}{1 + \frac{P_1}{P_2}(\gamma T_0/T_1 - 1)} \quad 7.56$$

y si

$$P_1 \ll P_2 \quad T_2 \approx T_0\gamma \quad 7.57$$

En el caso de gas real y se disponen de datos experimentales de h y v :

$$M_1 = \frac{V}{v_1} \quad M_2 = \frac{V}{v_2} \quad 7.58$$

Reemplazando en (7.54),

$$\frac{Vh_2}{v_2} - \frac{Vh_1}{v_1} - V(P_2 - P_1) = Q + V\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right)h_0 \quad 7.59$$

Esta ecuación debe resolverse por iteración.

Usando propiedades generalizadas,

$$M_2 = \frac{P_2V}{RT_2z_2} \quad M_1 = \frac{P_1V}{RT_1z_1} \quad h = h^* - (h^* - h)$$

Como z_2 y $(h_2^* - h_2)$ dependen de T_2 , la ecuación resultante se resuelve por iteración.

7.5.2. DESCARGA HACIA UNA LÍNEA DE CONDUCCIONES VARIABLES

En este caso h de la ecuación (7.51) no es constante por lo que no puede integrarse directamente.

Si la descarga es a través de una válvula, h del gas en el estanque es igual a la del gas a la salida de la válvula:

$$h = h_s = u_s + (Pv)_s \quad 7.60$$

Sustituyendo en (7.51)

$$\frac{d(M_s u_s)}{d\theta} = Q + \frac{dM_s}{d\theta} (u_s + P_s v_s) \quad 7.61$$

Y

$$M_s \frac{du_s}{d\theta} + u_s \frac{dM_s}{d\theta} = Q + \frac{dM_s}{d\theta} (u_s + P_s v_s)$$

Luego

$$\frac{du_s}{(Pv)_s} = \frac{\dot{Q} d\theta}{(PvM)_s} + \frac{dM_s}{M_s} \quad 7.62$$

Para un gas ideal:

$$\begin{aligned} du^* &= C_v^* dT & Pv &= RT \\ C_v^* &= \frac{1}{\gamma - 1} & v_s M_s &= V \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = \frac{M \dot{Q} d\theta}{M_s RT} + \frac{dM_s}{M_s} \quad 7.63$$

Si la descarga es rápida de modo que sea adiabática y aproximadamente reversible (sin turbulencia en el interior del estanque).

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = \frac{dM_s}{M_s} \quad 7.64$$

e integrando entre dos tiempos:

$$\frac{M_{s2}}{M_{s1}} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} \quad 7.65$$

Pero

$$\begin{aligned}M_{s1} &= P_1V/RT_1 \\ M_{s2} &= P_2V/RT_2\end{aligned}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right) \left(\frac{M_{s2}}{M_{s1}}\right) \quad 7.66$$

$$\frac{M_{s2}}{M_{s1}} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad 7.67$$

Cuando \dot{Q} es despreciable puede calcularse de (7.62) y con:

$$M_s = MPV/RT \quad dM_s/M_s = dP/P - dT/T$$

$$\frac{M \dot{Q} d\theta}{RT} = \frac{dQ}{RT} = \frac{1}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} + \frac{dT}{T} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P} \quad 7.68$$

e integrando entre T_1 , P_1 y T_2 , P_2 .

$$Q = \frac{\gamma R}{M(\gamma-1)} (T_2 - T_1) - \frac{V(P_2 - P_1)}{M} \quad 7.69$$

Para gas real y el proceso de descarga aproximadamente isentrópico en el estanque, la ecuación (7.61) es difícil de resolver por lo que es preferible usar la condición:

$$\Delta s = 0 = (s^* - s)_1 - (s^* - s)_2 + \int_1^2 \frac{C_p^* dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad 7.70$$

que permite determinar T_2 , mientras que M_{s2} se obtiene de:

$$M_{s2} = \frac{P_2 V}{RT_2 z_2} \quad 7.71$$

Observar que la suposición de isentropía es solo válida en el estanque pero no en la expansión a través de la válvula.

7.6. LICUACIÓN DE GASES

La licuación de gases permite reducir costos de almacenaje y transporte de gases, por

ejemplo de gases combustibles de uso doméstico e industrial. Tiene aplicación en la separación de mezclas gaseosas por destilación fraccionada de la mezcla líquida y en la producción de bajas temperaturas con fines industriales y de investigación.

7.6.1. MÉTODOS DE LICUACIÓN

Todos los métodos de licuación deben enfriar los gases hasta que alcancen la región de dos fases. Tal enfriamiento puede conseguirse en:

- a) Un intercambiador de calor (a P constante) usando un refrigerante secundario.
- b) Una máquina de expansión isentrópica.
- c) Una válvula de expansión isentálpica.

7.6.2. MÉTODO ISOBÁRICO

Requiere de un medio refrigerante auxiliar con una temperatura inferior a la de licuación del gas. Si el refrigerante tiene una temperatura menor que la crítica del gas, el método permite aproximarse más rápido a la región de dos fases que los otros procedimientos. Si ocurre lo contrario, el método isobárico solo se usa para pre-enfriar el gas.

7.6.3. MÉTODO ISENTÁLPICO

Para licuar un gas por expansión en una válvula, es preciso previamente comprimir el gas (de A a B), luego enfriarlo isobáricamente (hasta A') y recién expandirlo isentálpicamente. Además, el gas antes de expandir debe quedar dentro de la curva de inversión donde $\mu_{JT} > 0$; de lo contrario se necesita modificar su temperatura y/o presión.

En una planta pequeña de licuación, el gas fresco a T_1, P_1 se mezcla con gas de recicló, luego se comprime en varias etapas, se enfría con el gas de recicló, se expande en la válvula, produciendo la licuación parcial. El vapor saturado sin licuar se recicla y el líquido sale como producto (generalmente a presión atmosférica).

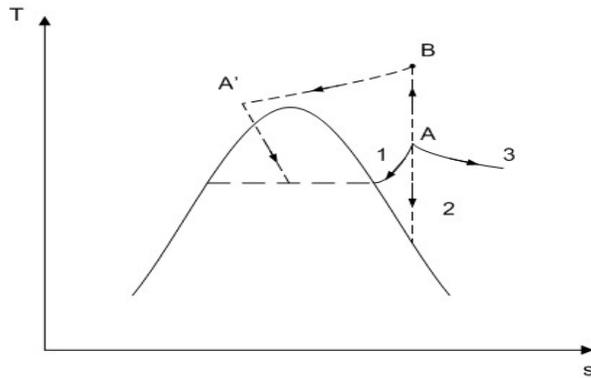


Figura 7.14. Método isentálpico

Suponiendo despreciables las caídas de presión por fricción en las líneas y los cambios de energía cinética y potencial, y considerando el proceso estacionario, se pueden plantear las siguientes ecuaciones de balance:

$$w_1 = w_8 \tag{7.72}$$

$$w_2 = w_1 + w_7 = w_3 = w_4 = w_5 = w_6 + w_8 \tag{7.73}$$

$$w_6 = w_7 \tag{7.74}$$

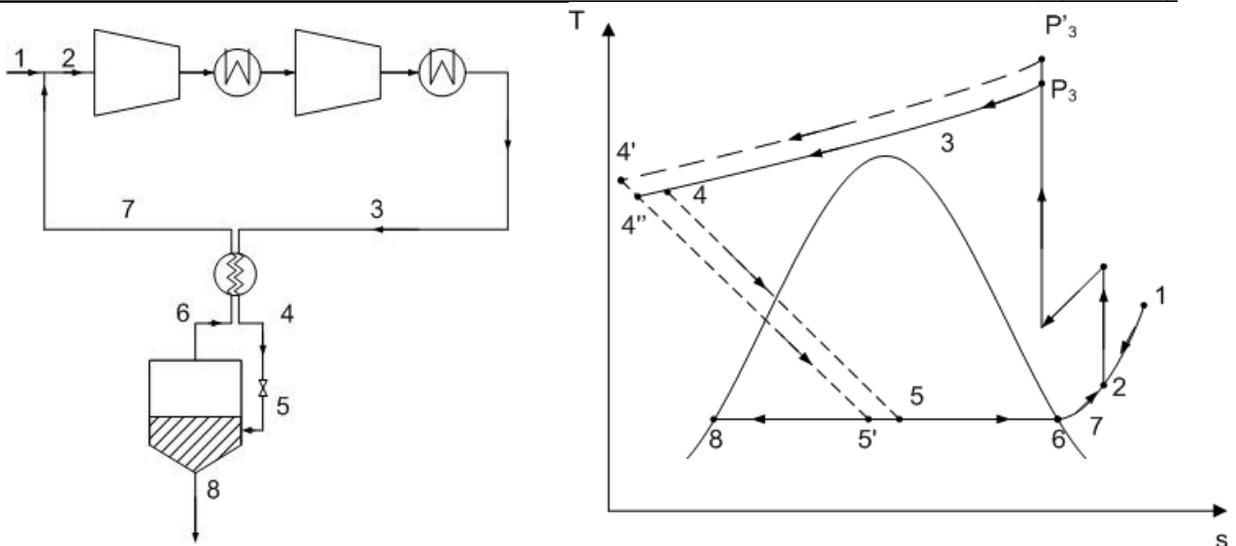


Figura 7.15. Planta de licuación con su diagrama T-s

y definiendo la fracción licuada por:

$$y_8 = \frac{w_8}{w_3} \quad 7.75$$

Balance en el intercambiador de calor:

$$h_3 + (1 - y_8) \cdot h_6 = h_4 + (1 - y_8) \cdot h_7 \quad 7.76$$

Balance en el separador:

$$h_5 = h_4 = y_8 h_8 + (1 - y_8) \cdot h_6 \quad 7.77$$

Balance en el sistema total:

$$y_8 h_1 + \sum (-W)_{comp} = y_8 h_8 + \sum Q_{int} \quad 7.78$$

Las entalpías se obtienen de datos experimentales o en su defecto de propiedades generalizadas; h_8 es de líquido saturado a presión atmosférica y h_6 del vapor saturado en equilibrio.

Del diagrama T-s, para aumentar la fracción licuada se debe aumentar la presión (de P_3 a P'_3) y/o bajar T_4 a T'_4 , con la limitación que P_3 no puede ser mayor que la fijada por la curva de inversión.

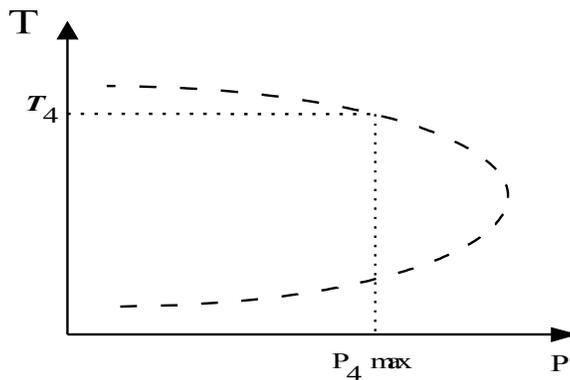


Figura 7.16. Curva de inversión para el ejemplo citado

En la práctica los ciclos de licuación son más complejos que el ya visto y usan por lo general sistemas de refrigeración auxiliar.

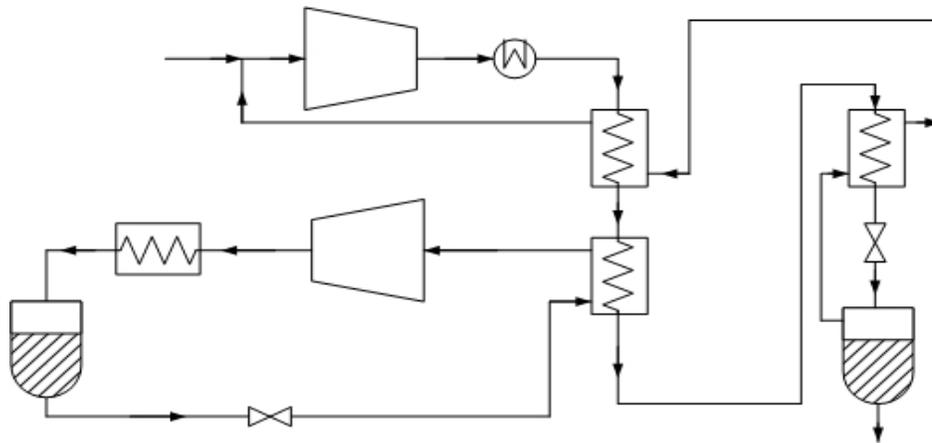


Figura 7.17. *Ciclo de licuación con sistema de refrigeración auxiliar*

7.6.4. MÉTODO ISENTRÓPICO

Este método conocido por el nombre de su descubridor Lende utiliza en vez de válvula, una máquina de expansión cuya potencia puede emplearse en otros procesos. En la actualidad se usa con menos frecuencia por las dificultades mecánicas al operar con fluidos cerca de la región de dos fases.

El esquema de la planta es similar a al expansión isentálpica, reemplazando la válvula por una máquina de expansión. Las ecuaciones de balance de masa son las mismas y las de energía son similares, considerando el trabajo producido por la máquina:

$$-W_{\text{exp}} = w_3(h_5 - h_4) \quad 7.79$$

y que:

$$s_5 = s_4 = y_8 s_8 + (1 - y_8) \cdot s_6 \quad 7.80$$

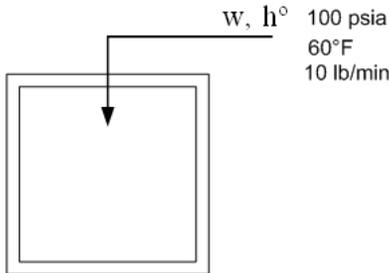
7.7. EJEMPLO 7.1

Un estanque aislado adiabático, de 1.000 ft³ de capacidad, contiene NH₃ a 14,7 psia y 60 °F. Desde una línea que transporta NH₃ a 100 psia y 60 °F se carga el estanque hasta que alcance la presión de la línea. Posteriormente, se sacara 100 lb de NH₃. Calcular:

a) Cantidad de NH₃ que queda en el estanque.

- b) Temperatura final.
- c) Temperatura del NH₃ en el estanque después que se sacaron las 100 lb.
- d) Tiempo que tarda en alcanzar los 100 psia si el flujo de alimentación es de 10 lb/min.

Solución



$$\begin{aligned} \theta = 0 & \quad P_0 = 14,7 \text{ psia} \quad T_0 = 60 \text{ }^\circ F \\ \theta > 0 & \quad P_f = 100 \text{ psia} \end{aligned}$$

El balance de masa resulta ser:

$$\frac{dM}{d\theta} = w$$

El balance de energía es:

$$\begin{aligned} \frac{d(uM)}{d\theta} &= w \cdot h = h^\circ \cdot \frac{dM}{d\theta} \\ u_f \cdot M_f - u_0 \cdot M_0 &= h \cdot (M_f - M_0) \end{aligned}$$

Como:

$$\begin{aligned} u &= h - P \cdot v \\ M_f \cdot h_f - M_0 \cdot h_0 - P_f \cdot M_f \cdot v_f + P_0 \cdot M_0 \cdot v_0 &= h^\circ \cdot (M_f - M_0) \\ M_f \cdot h_f - M_0 \cdot h_0 - V \cdot (P_f - P_0) &= h^\circ \cdot (M_f - M_0) \end{aligned}$$

De tabla de amoniaco:

$$\begin{aligned} P_0 = 14,7 \text{ psia} \quad T_0 = 60 \text{ }^\circ F & \rightarrow v_0 = 21,58 \text{ ft}^3/\text{lb} \quad h_0 = 648,5 \text{ BTU/lb} \\ P^\circ = 100 \text{ psia} \quad T^\circ = 60 \text{ }^\circ F & \rightarrow h = 629,3 \text{ BTU/lb} \end{aligned}$$

Entonces:

$$M_f = \frac{1000}{v_f} \quad M_0 = \frac{1000}{v_0}$$

Luego queda:

$$1000 \cdot \frac{h_f}{v_f} - 1000 \cdot \frac{h_0}{v_0} - 1000 \cdot (P_f - P_0) = h \cdot 1000 \cdot \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_0} \right)$$

$$\frac{h_f}{v_f} - \frac{629,3}{v_f} = 0,185 \cdot (100 - 14,7) + \frac{648,5}{21,58} - \frac{629,3}{21,58}$$

$$\frac{h_f}{v_f} - \frac{629,3}{v_f} = 16,67 = \frac{h_f - 629,3}{v_f}$$

Finalmente se obtiene una expresión para el volumen:

$$v_f = \frac{h_f - 629,3}{16,67}$$

Ahora para $P_f = 100$ psia

T_f	h_f	v_f (tabla)	v_f (ecuación)
150	685,0	3,672	3,352
160	690,8	3,743	3,702
170	696,6	3,813	4,051

Iterando resulta:

$$T_f = 162 \text{ } ^\circ\text{F} \quad v_f = 3,76 \quad h_f = 692$$

$$M_f = \frac{1000}{3,76} = 266 \text{ lb} \quad M_0 = \frac{1000}{21,58} = 46,34 \text{ lb}$$

Entonces:

$$M_f - M_0 = 266 - 46,34 = 219,66 \text{ lb}$$

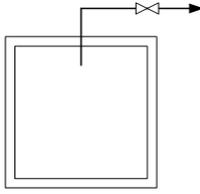
$$\frac{dM}{d\theta} = 10$$

$$dM = 10 \theta$$

$$M_f - M_0 = 10 \cdot \theta$$

$$\theta = 22 \text{ min}$$

b)



Si se sacan 100 lb quedan 166 lb que sería m^3 . Para calcular P y T se usa la condición aproximada que la descarga ocurre a $s = cte$.

$$s_f = s_3$$

De las tablas de amoniaco, $P_f = 100$ psia $T_f = 162^\circ\text{F}$, se interpola y se obtiene:

$$s_3 = 1,3514$$

$$v_3 = \frac{1000}{166} = 6,024$$

Con s_3 y v_3 se busca en las tablas de amoniaco:

T = 90 °F		
P	s	v
50	1,3716	6,704
6,095	1,3514	5,718
60	1,3479	5,547
T = 80 °F		
P	s	v
60,50	1,3613	6,364
58,5	1,3514	6,095
60	1,3373	5,428

Entonces: $P_3 = 54,9$ psia

$$T_3 = 81,9^\circ\text{F}$$

c) Si se considera gas ideal

$$M_f = \frac{P_f \cdot V \cdot 17}{R \cdot T_f} \qquad M_0 = \frac{P_0 \cdot V \cdot 17}{R \cdot T_0}$$

$$h_f = h^\circ + C_p \cdot (T_f - T^\circ)$$

$$h_0 = h^\circ + C_p \cdot (T_0 - T^\circ)$$

$$h = h^\circ + C_p \cdot (T - T^\circ)$$

$$\frac{P_f \cdot V \cdot 17}{R \cdot T_f} \cdot [h^\circ + C_p \cdot (T_f - T^\circ)] - \frac{P_0 \cdot V \cdot 17}{R \cdot T_0} \cdot [h^\circ + C_p \cdot (T_0 - T^\circ)] - V \cdot (P_f - P_0) =$$

$$\frac{17 \cdot V}{R} \cdot \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_0}{T_0} \right) \cdot [h^\circ + C_p \cdot (T - T^\circ)]$$

Como se cumple la siguiente relación:

$$C_p = \frac{R \cdot \gamma}{\gamma - 1}$$

$$h^\circ \left(\frac{P_f \cdot 17}{R \cdot T_f} - \frac{P_0 \cdot 17}{R \cdot T_0} - \frac{17}{R} \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_0}{T_0} \right) \right) = 0$$

$$\frac{17 \cdot P_f \cdot R \cdot \gamma}{R \cdot T_f \cdot (\gamma - 1)} \cdot (T_f - T^\circ) - \frac{17 \cdot P_0 \cdot R \cdot \gamma}{R \cdot T_0 \cdot (\gamma - 1)} \cdot (T_0 - T^\circ) - (P_f - P_0) = \frac{17 \cdot R \cdot \gamma}{R \cdot (\gamma - 1)} \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_0}{T_0} \right) \cdot (T - T^\circ)$$

Eliminando términos se obtiene:

$$\frac{P_f}{T_f} \cdot (T_f - T^\circ) - \frac{P_0}{T_0} \cdot (T_0 - T^\circ) - \frac{(P_f - P_0) \cdot (\gamma - 1)}{17 \cdot \gamma} = \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_0}{T_0} \right) \cdot (T - T^\circ)$$

$$P_f - P_0 - \frac{(P_f - P_0) \cdot (\gamma - 1)}{17 \cdot \gamma} = \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_0}{T_0} \right) \cdot T$$

$$\frac{(P_f - P_0)}{T} \cdot \left(1 - \frac{(\gamma - 1)}{17 \cdot \gamma} \right) = \left(\frac{P_f}{T_f} - \frac{P_0}{T_0} \right)$$

$$\frac{(P_f - P_0)}{T} \cdot \left(1 - \frac{(\gamma - 1)}{17 \cdot \gamma} \right) + \frac{P_0}{T_0} = \frac{P_f}{T_f}$$

Si $T = T_0$

$$T_f = \frac{P_f \cdot T_0}{P_0 + (P_f - P_0) \cdot \left(1 - \frac{(\gamma - 1)}{17 \cdot \gamma} \right)}$$

$$T_f = \frac{100 \cdot 520}{14,7 + (100 - 14,7) \cdot \left(1 - \frac{(0,4)}{17 \cdot 1,4} \right)} = 528 \text{ R} = 68 \text{ }^\circ\text{F}$$

$$\% \text{ error } T = \frac{162 - 68}{162} \cdot 100 = 58 \%$$

$$M_f = \frac{100 \cdot 1000 \cdot 17}{10,73} = 300 \text{ lb}$$

$$\% \text{ error } M = \frac{266 - 300}{266} \cdot 100 = -13 \%$$

b) Si es gas ideal, al sacar 100 lb, quedan 200 lb = m_3

Con la aproximación:

$$s_3 - s_f = 0 = C_p \cdot \ln \frac{T_3}{T_f} - R \cdot \ln \frac{P_3}{P_f}$$

$$C_p = \frac{R \cdot \gamma}{\gamma - 1}$$

$$\frac{R \cdot \gamma}{\gamma - 1} \cdot \ln \frac{T_3}{T_f} = R \cdot \ln \frac{P_3}{P_f}$$

Entonces:

$$P_3 = 2,9565 \cdot 10^{-8} \cdot T_3^{1,4/0,4}$$

y de la expresión:

$$P_3 \cdot V = \frac{M_3}{17} \cdot R \cdot T_3$$

Luego:

$$T_3 = \frac{2,9565 \cdot 10^{-8} \cdot T_3^{1,4/0,4} \cdot 1000 \cdot 17}{200 \cdot 10,73} = 2,342 \cdot 10^{-7} \cdot T_3^{1,4/0,4}$$

$$T_3^{1 - \frac{1,4}{0,4}} = T_3^{-\frac{1}{0,4}} = 2,342 \cdot 10^{-7}$$

$$T_3 = 449 \text{ R}$$

$$P_3 = 56,7 \text{ psia}$$

$$\% \text{ error } T_3 = \frac{541,9 - 449}{541,9} \cdot 100 = 17 \%$$

$$\% \text{ error } P_3 = \frac{54,9 - 56,7}{54,9} \cdot 100 = -3 \%$$

7.8. EJEMPLO 7.2

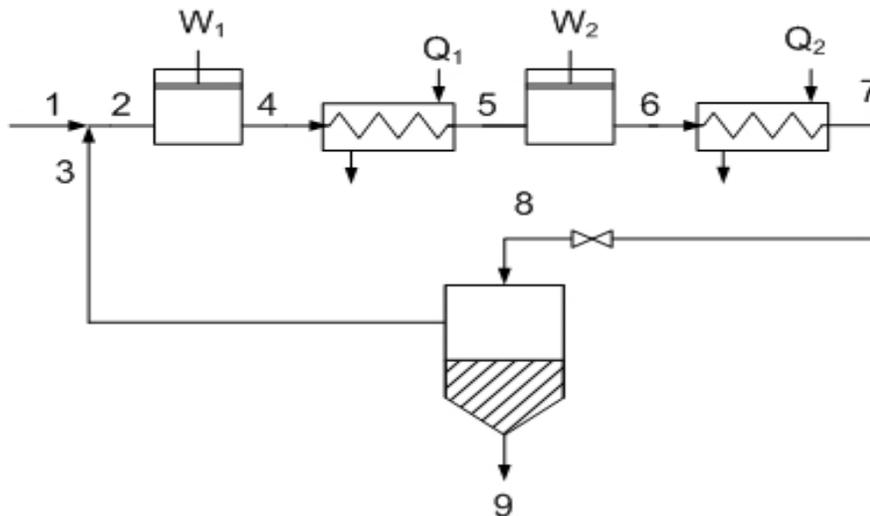
Una planta licuadora de NH_3 simple produce 1000 lb/h de NH_3 a 15 psia a partir de gas a 50 °F. La compresión es isentrópica hace en dos etapas, con enfriamiento intermedio hasta vapor saturado. Después de la segunda etapa se utiliza un condensador que lleva el gas hasta líquido saturado a 100 psia. El líquido saturado se expande en una válvula dando una mezcla líquido-vapor. El vapor se mezcla con la alimentación fresca y el líquido sale como producto.

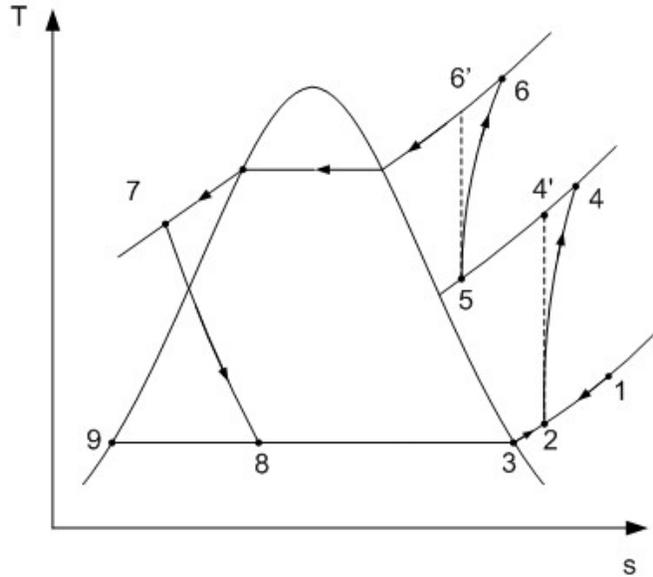
- Dibujar el diagrama de flujo y el diagrama T-s.
- Calcular la presión intermedia óptima que haga mínimo el trabajo total.
- Calcular la potencia de cada compresor en hp.
- Calcular la temperatura a la salida de cada compresor.

Solución

Flujo	P	T	h	s	m
1	15	50	643,4		1,000
2	15	37,88	637,1	1,4687	1,183
3	15	-27,29	602,4		0,183
4	30		680,2	1,4687	1,183
5	30		611,6	1,3364	1,183
6	100		682,8	1,3364	1,183
7	100	56,05	104,7		1,183
8	15	-27,29	104,7		1,183
9	15	-27,29	13,6		1,000

Diagrama de flujo y diagrama T-s:





Balance de masa:

$$m_1 = m_9 = 1$$

$$1 + m_3 = m_2 = m_4 = m_5 = m_6 = m_7 = m_8$$

Balance de energía:

Total:

$$m_1 h_1 + W_1 + W_2 = m_9 h_9 + Q_1 + Q_2$$

$$643,4 + W_1 + W_2 = 13,6 + Q_1 + Q_2$$

Punto de mezcla:

$$m_1 h_1 + m_3 h_3 = m_2 h_2$$

$$643,4 + m_3 602,4 = (1 + m_3) h_2 \quad (1)$$

Primer compresor:

$$W_1 = m_2 (h_4 - h_2) \quad h_4 = h'_4$$

Primer enfriador:

$$Q_1 = m_2 (h_4 - h_5) = (1 + m_3) (h_4 - h_5)$$

Segundo compresor:

$$W_2 = m_2 (h_6 - h_5) \quad h_6 = h'_6$$

Segundo enfriador:

$$Q_2 = m_2 (h_6 - h_7) = (1 + m_3) (h_6 - h_7)$$

$$Q_2 = (1 + m_3) (h_6 - 104,7)$$

Separador:

$$m_8 h_8 = m_3 h_3 + m_9 h_9$$

$$h_8 = h_9$$

$$(1 + m_3) 104,7 = m_3 602,4 + 13,6$$

Resultando

$$m_3 = \frac{91,1}{497,7} = 0,183$$

De ecuación (1),

$$h_2 = \frac{643,4 + 0,183 \cdot 602,4}{1,183} = 637,06$$

Luego:

T	30	40
h	633	638,2

$$\frac{40 - 30}{638,2 - 633} = \frac{40 - T_2}{638,2 - 637,1} \Rightarrow T_1 = 37,88$$

s	1,4604	1,4709
h	633	638,2

$$\frac{1,4709 - 1,4604}{638,2 - 633} = \frac{1,4709 - s_2}{638,2 - 637,1}$$

$$s_2 = 1,4709 - 0,0022 = 1,4687$$

$$s_2 = s'_4$$

Entonces:

P	h ₄	w ₁	s ₅	h ₅	h ₆	w ₂	w _t
40	700,10	74,53	1,3125	615,4	668,54	62,86	137,39
60	730,60	110,61	1,2787	620,5	649,49	64,30	144,91
80	753,85	138,12	1,2545	624,0	636,32	14,58	152,18
30	680,20	50,99	1,3364	611,6	682,76	84,19	135,18
20	654,13	20,14	1,3700	606,2	703,71	115,35	135,49

Luego,

P = 40		P = 60		P = 80		P = 30	
1,4648	1,4735	1,4658	1,4811	1,4626	1,4781	1,4642	1,4733
697,7	703,1	728,6	739,7	749,4	760,7	677,5	682,9

$$\frac{703,1 - 697,7}{1,4735 - 1,4648} = \frac{703,1 - h_4}{1,4735 - 1,4687}$$

$$h_4 = 703,1 - \frac{703,1 - 697,7}{1,4735 - 1,4648} (1,4735 - 1,4687) = 700,1$$

Ahora a P = 100

s = 1,3125		s = 1,2785		s = 1,2545		s = 1,3364	
1,3104	1,3206	1,2778	1,2891	1,2539	1,2661	1,3305	1,3401
667,3	673,3	6498	655,2	636	642,6	679,2	685

onces:

$$P_4 \text{ óptima} = 30$$

$$W_T \text{ min} = 135,2$$

$$Q_1 = 1,183(680,2 - 611,6) = 81,15$$

$$Q_2 = 1,183(682,8 - 104,7) = 683,89$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

7.1 Un compresor de 1 etapa se usa para comprimir 450 ft³/min de CO₂ (medidos a 60°F y 14.7 psia) desde 5 psia y 80 °F hasta 20 psia. Suponiendo compresión adiabática, calcular la potencia requerida, la temperatura de descarga y el desplazamiento volumétrico en ft³/min si la eficiencia volumétrica es de 77 % y la compresión de 83%.

7.2 Se va a comprimir aire desde 15 psia y 70°F hasta 75 psia en un equipo cuya, eficiencia de compresión adiabática es de 78%. Con ayuda de las tablas de aire, calcular la temperatura de salida del aire, la potencia en hp para comprimir 1.000 ft³/min de aire (medidos a las condiciones de entrada) y los ft³/min de aire en la descarga.

7.3 Un compresor de una etapa de doble acción de 7x8", con una fracción de volumen muerto de 5%, opera a 150 rpm y comprime aire desde 15 psia y 90°F hasta 40 psia de acuerdo a la trayectoria $Pv^{1.32} = \text{cte}$. Determinar la eficiencia volumétrica, el flujo de aire en lb/min, el calor liberado la potencia consumida si la eficiencia adiabática es de 87%.

7.4 Un compresor de 2 etapas tiene una eficiencia mecánica de 80% siendo 85% la eficiencia interna de la primera etapa y 90 % la correspondiente a la segunda etapa. Este equipo se va a usar para comprimir 10 lbmol/min de NH₃ desde 14 psia y 40°F hasta 220 psia, con enfriamiento intermedio hasta 80°F. Calcular la presión óptima intermedia, la potencia mínima, las temperaturas de descarga de cada etapa y el calor absorbido por el intercambiador de calor.

7.5 Se va a comprimir 21.900 ft³/hr de vapor de NH₃ con un título de 95 % medidos a 30 psia y 30°F, desde 7.67 psia hasta 300 psia, bajo las siguientes condiciones:

a) Compresión adiabática en una etapa.

b) compresión en dos etapas con enfriamiento intermedio hasta 100°F, sin que llegue a saturarse el gas.

Calcular: la potencia teórica, en hp, en ambos casos y la economía en potencia por el uso de 2 etapas; la presión óptima intermedia; y el agua de refrigeración, si entra a 70°F y sale a 100°F.

7.6 Calcular la eficiencia volumétrica de la primera etapa de un compresor de aire de 2 etapas si su razón de presiones es de 4 y una fracción de volumen muerto de 4 %. Calcular la razón de los desplazamientos volumétricos de las 2 etapas si la segunda de ellas opera con una razón de presiones de 5 y tiene 3 % de volumen muerto. suponer gas ideal ($\gamma = 1,3$).

7.7 Para el siguiente compresor de 2 etapas, calcular la presión intermedia, las temperaturas de salida de cada etapa, el calor extraído del enfriador y el trabajo teórico mínimo, en BTU/lb de aire. El gas entra a 14.7 psia y 500 °R a la primera etapa, la cual tiene una eficiencia de compresión de 80%. A la salida del enfriador, el aire está a 540 °R, un 85% de su flujo entra a la segunda etapa, cuya eficiencia es de 90%. La presión de descarga es de 150 psia.

7.8 1.000 ft³/h de vapor saturado de NH₃ a 1 atm. se va a comprimir hasta 1.000 psia con enfriamiento de 120°F hasta su temperatura inicial. Determinar el número de etapas a usar, las presiones intermedias óptimas, la potencia mínima de cada compresor y la total, la temperatura de descarga del último compresor y la cantidad de calor extraído en los enfriadores.

7.9 10 lb/seg de vapor a 100 psia y 580°F se expande a través de una válvula hasta 50 psia. La velocidad de entrada a la válvula es de 100 ft/seg y la de salida de 2000 ft/seg. Calcular la temperatura del vapor en la descarga. Si la expansión fuera isentrópica, calcular la temperatura final y el trabajo realizado. Calcular el flujo volumétrico de descarga en ambos casos.

7.10 200 ft³ de NH₃ a 240 psia y 150 °F se expande adiabáticamente a través de una válvula hasta 15 psia. Luego se comprimen isotérmicamente hasta un volumen de 100 ft³. Calcular: la temperatura después de la expansión, el trabajo de compresión y cantidad de NH₃ que se ha licuado.

7.11 Se tiene una turbina dividida en dos secciones. A la primera entra vapor saturado a 900 psia. En esa sección, la razón entre el título del vapor para la expansión isentrópica y la real es 1,13. La presión entre las dos secciones es de 140 psia y en ese punto se extrae un 15% del vapor. La eficiencia interna en la segunda sección es de 0,9 y la entalpía del vapor a la salida de esta sección es 1.000 BTU/lb. Calcular: la eficiencia interna de la primera sección, presión y título del vapor a la salida de la segunda sección y trabajos realizados por cada sección, por libra de vapor que entra a la primera sección.

7.12 Diez moles de Iso-Butano a 51,6 atm, que ocupan 15,32 ft³ se expanden isobáricamente hasta alcanzar 420 K. Calcular el trabajo de expansión, temperatura final y calor transferido. Datos: $P_c = 39,7$ atm,; $T_c = 420$ °C; $z_c = 0,276$; $C_p^* = 39$ BTU/lbmol°R.

7.13 Un estanque aislado adiabáticamente de 1.000 ft³ de capacidad originalmente vacío, se conecta a una línea de vapor saturado de 200 psia y se llena hasta la presión de la línea. Calcular: el peso de vapor y temperatura del estanque al final de la carga. Suponer en un primer caso que el vapor se comporta como gas ideal y luego como gas real.

7.14 Si el mismo estanque del problema 7.13 está originalmente con 750 ft³ de agua líquida a 200 °F y luego se llena con vapor saturado hasta que alcance los 200 psia. Calcular el peso de vapor transferido al estanque de agua y su temperatura.

7.15 Si el estanque del problema 7.13 contiene vapor a 200 psia y se sacan 100 lb de vapor, calcular las condiciones del vapor que queda en el estanque, suponiendo gas ideal y gas real.

7.16 Se va a licuar aire por un proceso Claude. El aire entra al sistema de baja temperatura a 80°F y 100 atm y se expande a 1 atm. El flujo de aire es de 50 ft³/min, medidos a 60 °F y 1 atm.

a) Calcular la fracción licuada, lb/hr de aire líquido producido y eficiencia del ciclo. Suponer operación ideal, no hay pérdidas de calor, diferencia de temperatura cero en el extremo caliente del intercambiador y compresión isentrópica.

b) Calcular la producción si la pérdida de calor es 35 BTU/ lb mol de aire que entra y si una aproximación de 5 °C se obtiene en el extremo caliente del intercambiador.

c) Calcular el % de aumento de la producción si la presión fuera de 200 atm.

7.17 Se desea instalar una planta de hielo seco (CO₂ sólido). La válvula de expansión trabaja entre 1200 psia y 14,7 psia. A la salida del intercambiador se tendrá gas a 20 °F. El CO₂ fresco está a 100 °F y 1 atm.

a) Calcular la fracción de sólido formado por lb de CO₂ fresco.

b) Calcular el trabajo de compresión si el compresor es de 2 etapas con enfriamiento intermedio de 100 °F.

c) Calcular la temperatura de entrada al intercambiador.

d) Calcular la fracción de sólido si la expansión fuera isentrópica

7.18 Se necesita una planta de licuación para 2000 lb/día de etileno suministrado al sistema a 1 atm y 90 °F. Un compresor de 4 etapas comprime al gas hasta 50 atm, con enfriamiento intermedio hasta 90 °F. El gas a 50 atm se enfría a 90 °F antes de entrar al intercambiador de calor, luego pasa a una válvula de expansión donde su presión baja hasta 1 atm. El etileno licuado sale en el separador y el vapor se recicla al intercambiador del cual sale a 70 °F y se mezcla con la alimentación fresca. Puede desprejarse la transferencia de calor en el equipo; suponer compresión adiabática y reversible; las presiones intermedias pueden calcularse suponiendo gas ideal. Calcular:

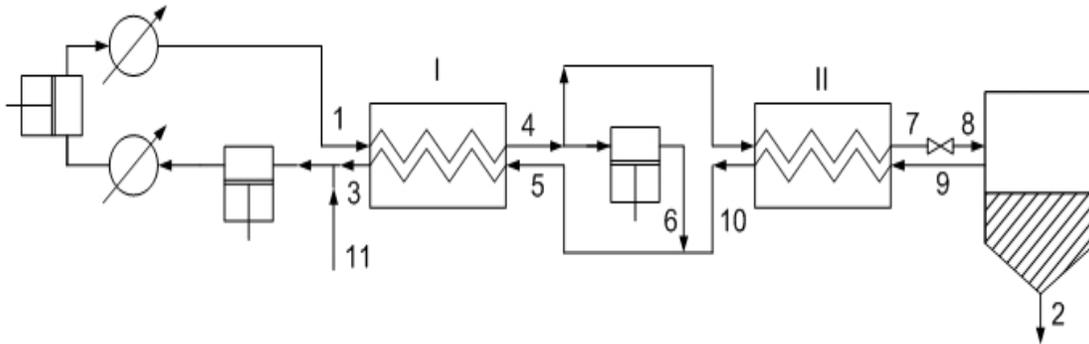
a) Fracción licuada.

b) Temperatura de todas las corrientes.

- c) Trabajo realizado.
- d) Calor transferido en los enfriadores.
- e) Repetir los cálculos si la expansión es isentrópico.

7.19 Se desea licuar aire en el licuefactor de Collins. Para ello se comprime el aire mediante un compresor adiabático de dos etapas. El aire que entra a la primera etapa es la mezcla de aire fresco a 1 atm y 70 °F y aire que recircula a 1 atm. El gas que sale de la segunda etapa está a 20 atm y es enfriado. El intercambiador I reduce la temperatura del aire hasta -145 °F. Suponer que el 70% del aire que sale del intercambiador I pasa al expansor y escapa a 1 atm para retornar vía intercambiador II luego a la válvula de expansión descargando a 1 atm. El aire licuado se retira y el sin licuar vuelve al intercambiador II, luego a I y finalmente al compresor. Suponer que no hay caída de presión ni pérdida de calor al exterior y que la temperatura del aire a la salida del intercambiador II cuando retorna al compresor es de 210 °R. Al calcular la potencia del compresor suponga comportamiento ideal del aire. Las eficiencias del expansor y de cada una de las etapas del compresor son del 85%.

- a) Determinar la cantidad de aire que se licua por lb de aire que sale del compresor.
- b) Determinar la temperatura del aire que sale del intercambiador I en su regreso al compresor.
- c) Determinar la temperatura del aire que entra al compresor.
- d) Calcular el trabajo entregado al licuefactor por cada libra de aire que pasa por el compresor.



7.20 Un estanque aislado adiabáticamente, de 1000 ft³ de capacidad, contiene a 14,7 psia y 60 °F. Desde una línea que transporta el gas a 100 psia y 60 °F, se carga el estanque hasta que alcance la presión de la línea. Posteriormente, se sacan 100 lb de amoníaco. Calcular:

- a) Cantidad de amoníaco y temperatura cuando el estanque está a 100 psia.
- b) Presión y temperatura después de sacar las 100 lb.
- c) % de error si se supone comportamiento de gas ideal.

8. PLANTAS DE VAPOR

8.1. FUENTES DE ENERGÍA

Entre las fuentes de energía más importantes puede mencionarse:

1) **Energía Potencial de las caídas de agua.** Es la fuente más usada en Chile. Esta forma de energía puede transformarse directamente en energía útil por lo que es posible una conversión al 100%. Además, no es contaminante.

2) **Energía Química de los combustibles.** Esta energía en forma de calor se transforma en trabajo con conversiones bajas (no superiores al 30%), de acuerdo al segundo principio de la termodinámica.

3) **Energía Nuclear.** Es una fuente de grandes posibilidades futuras. La fisión o fusión libera la energía de los núcleos como calor y luego se transforma parcialmente en trabajo. Así, su análisis es similar al usado a las fuentes de energía química.

4) **Energía Solar.** También es otra fuente de grandes expectativas. Aun no existen métodos económicos para aprovecharla en escala industrial (pilas solares) pero ya tiene aplicaciones directas como calor: hornos solares, pozos de evaporación solar, secado solar, etc....

5) **Energía de los vientos y del mar.** En Chile no tiene aun aplicaciones industriales porque los equipos son excesivamente caros y son fuentes de energía no constantes.

La fuente que aquí se estudiará es la energía química. Para su transformación se dispone de dos métodos:

a) Máquinas de expansión de vapor o plantas de vapor. El fluido de trabajo es vapor a alta presión generado en una caldera y que se expande en una turbina produciendo trabajo.

b) Turbinas de gas. El fluido de trabajo son los gases generados en una cámara de combustión y luego se expanden en una turbina.

c) Motores de combustión interna. El fluido de trabajo son los gases producidos por la combustión en el interior del motor.

8.2. EL CICLO DE LA PLANTA DE VAPOR

Para convertir continuamente calor en trabajo es necesario que el sistema vuelva a su estado inicial en forma periódica, o sea, realice ciclos. Según el segundo principio, no es posible convertir todo el calor en trabajo en un proceso cíclico. Sin embargo, el calor neto transferido es igual al trabajo neto realizado ya que $\Delta U = 0$ para un ciclo:

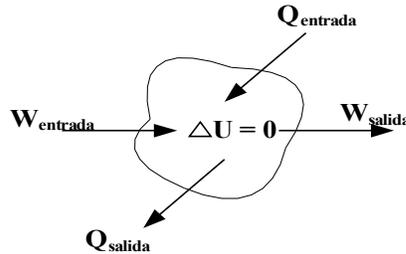


Figura 8.1. Diagrama de ciclo de potencia

$$\Delta U = 0 = (Q_e - Q_s) - (W_s - W_e) \quad 8.1.$$

Luego,

$$Q_{neto} = Q_e - Q_s = W_{neto} = W_s - W_e \quad 8.2.$$

Para los ciclos de potencia interesa conocer la fracción de calor convertido en trabajo, conocida como eficiencia térmica del ciclo:

$$\eta = \frac{W_{neto}}{Q_e} = \frac{Q_{neto}}{Q_e} \quad 8.3.$$

Un sistema al operar en ciclos absorbe desde una fuente de alta temperatura y cede parte de él a otra fuente de baja temperatura. Las temperaturas entre las que opera el sistema quedarán comprendidas entre los límites impuestos por las fuentes.

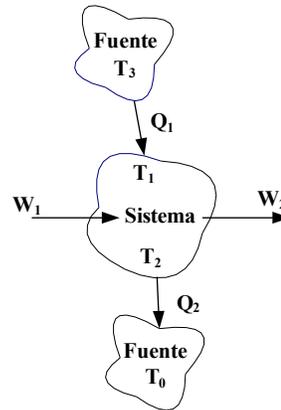


Figura 8.2. Diagrama de una planta de vapor

En la práctica, no existen fuentes térmicas capaces de transferir calor sin cambiar su temperatura. Solo se dispone de aproximaciones como por ejemplo el aire o el agua de la red abastecimiento para la fuente de baja temperatura y los gases de combustión de reacciones químicas continuas para la fuente de alta temperatura.

La planta de vapor donde se realizan los ciclos de potencia está constituida por las siguientes partes esenciales: Horno, caldera, turbina, condensador y bomba de alimentación.

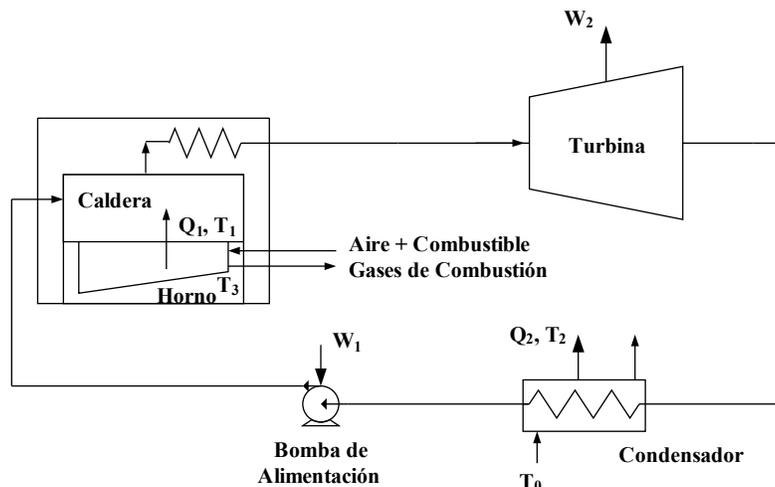


Figura 8.3. Esquema básico de una planta de vapor

a) **Horno y combustión.** En el horno se produce el proceso de combustión del combustible (sea este sólido, líquido o gaseoso) con aire en exceso. En el horno se supone que no hay transferencia de calor hacia el exterior por lo cual la energía liberada en la combustión hace aumentar la temperatura de los gases de la reacción.

Si el sistema está perfectamente aislado y la combustión es completa, se alcanzará la llamada temperatura “teórica de llama”, la cual puede determinarse de la ecuación de balance de energía. Considerando despreciable los cambios de energía cinética y potencial y haciendo Q y W iguales a cero:

$$\Delta H = 0 \quad 8.4.$$

$$H_{react}(T_i) = H_{prod}(T_f) \quad 8.5.$$

De la definición de calor de combustión:

$$\Delta H_R(T_i) = H_{prod}(T_i) - H_{react}(T_i) \quad 8.6.$$

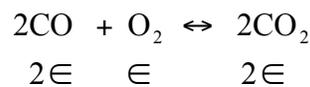
Así,

$$H_{prod}(T_f) = -\Delta H_R(T_i) + H_{prod}(T_i) \quad 8.7.$$

La temperatura teórica es siempre mayor que la real y las razones son diversas:

- 1) El sistema no es perfectamente adiabático.
- 2) Se usa un exceso de aire para lograr combustión completa.
- 3) Hay disociación parcial de los productos con absorción de calor.
- 4) Las reacciones reales son más complejas que las supuestas.

Para determinar la temperatura de llama cuando hay disociación se debe tener información sobre la constante de equilibrio en función de la temperatura. Esto se puede ver a través de un ejemplo:



donde ϵ es el grado de disociación del CO_2 , así los moles presentes de CO son 2ϵ , de O_2 es ϵ y de CO_2 $2(1-\epsilon)$. Los moles totales son:

$$2\epsilon + \epsilon + 2(1-\epsilon) = 2 + \epsilon$$

y

$$K_p = \frac{\left[\frac{2(1-\epsilon)}{2+\epsilon} \cdot p_t \right]^2}{\left[\frac{2\epsilon}{2+\epsilon} p_t \right]^2 \left(\frac{\epsilon}{2+\epsilon} p_t \right)} = \frac{(1-\epsilon)^2 (\epsilon+2)}{\epsilon^3 p_t} = K_p(T)$$

La ecuación de energía queda entonces como:

$$-\Delta H_R(T_i) \cdot (1-\epsilon) + (h_{CO} + 0.5 \cdot h_{O_2})_{T_i} = \left[\epsilon h_{CO} + (1-\epsilon) h_{CO_2} + \frac{\epsilon}{2} h_{O_2} \right]_{T_f} \quad 8.8.$$

Con la ecuación de $K_p(T)$ en términos de ϵ y la de energía puede determinarse T_f y ϵ .

En la práctica, al quemarse un combustible con una cantidad adecuada de aire pueden lograrse temperaturas del orden de 1900 °C pero debido a consideraciones metalúrgicas se recomienda no usar temperaturas superiores a 650 °C. Desde el punto de la eficiencia del ciclo conviene entregar el calor de combustión al sistema al nivel térmico más alto posible. En tal caso, se pierde energía en los gases que van a la chimenea, aunque parte de él puede recuperarse para precalentar el aire de combustión y para sobrecalentar el vapor generado. Recomendaciones prácticas indican que los “humos” pueden enfriarse en dicho proceso hasta 150 °C.

Así, además de las irreversibilidades del ciclo mismo, deben considerarse las correspondientes a las reacciones químicas, a la transferencia de calor entre las fuentes y el sistema y a las pérdidas de calor desde el horno hacia el exterior.

b) **Caldera y evaporación.** Desde el horno los gases de combustión pasan a la caldera donde entregan su calor sensible al fluido de trabajo del sistema.

La máxima eficiencia del ciclo se logra en condiciones aproximadamente reversibles lo cual ocurre cuando se transfiere calor a temperatura constante. Esto puede conseguirse si la absorción de calor del sistema se hace evaporando el fluido de trabajo y la entrega de calor latente que es mucho mayor que el calor sensible, por unidad de masa.

Propiedades deseables para un fluido serían:

Calor de vaporización alto.

Temperatura de ebullición alta (próxima al límite metalúrgico).

Presiones de vapor bajas para evitar problemas de resistencia mecánica con lo cual se puede subir el límite metalúrgico sobre 700 °C.

Temperatura de condensación baja con presiones de vapor algo superior a la atmosférica

para evitar que entre aire al condensador. Si ello ocurriera el calor se cedería a una temperatura superior a la deseada, la presión de la mezcla vapor-aire fijaría la presión de descarga en la turbina y debería usarse una bomba de vacío, con el consiguiente gasto de equipo y energía.

Otras características que debe tener el fluido es: una capacidad calórica del líquido baja para disminuir el calor sensible en su calentamiento, bajo costo y no ser tóxico.

En la práctica no existen fluidos que cumplan con todas estas condiciones. El mercurio tiene baja presión de vapor, alto punto de ebullición pero su calor de vaporización es bajo, es muy caro y extremadamente.

El agua tiene calor de vaporización alto, es barata y no tóxica pero de temperatura de ebullición baja y presión de vapor alta. Su máxima temperatura de ebullición está muy por debajo del límite metalúrgico por lo que se hace necesario para aumentar la eficiencia.

Aunque el fluido más usado es agua, en ciertos casos se emplean sistemas de “dos ciclos” en que el calor de combustión es absorbido por mercurio a temperaturas altas y la condensación de sus vapores sirve para evaporar el agua.

En la caldera el líquido entra sub-enfriado, recibe el calor desde el horno transformándose en vapor saturado a una temperatura fijada por la presión en la caldera. Los vapores pueden sobrecalentarse con los humos o con la fuente misma en contracorriente para aumentar la eficiencia de la transferencia de calor.

Del balance de energía, despreciando cambios de energía potencial y cinética, el calor absorbido es:

$$Q = m(h_2 - h_1) \qquad 8.9.$$

en que m es el flujo de vapor, h_1 es la entalpía específica del líquido sub-enfriado que entra a la caldera y h_2 corresponde al vapor saturado o sobrecalentado a la salida de la caldera.

El calentamiento del líquido es irreversible pues se trata de una mezcla de líquido frío con líquido en ebullición; el cambio de fase y la sobrecalentación pueden considerarse aproximadamente reversible.

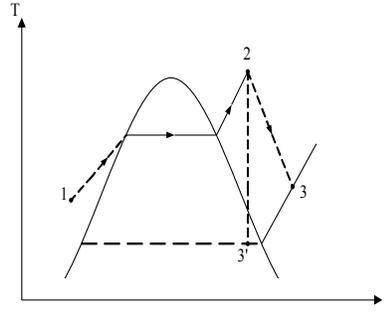


Figura 8.3. Diagrama T-s

c) **Trabajo y turbina.** El vapor generado en la caldera se expande en la turbina produciendo trabajo con el consiguiente descenso de su temperatura y presión. Puede ocurrir condensación, la cual no debe ser superior al 10% para evitar problemas de erosión.

Suponiendo despreciables los cambios de energía cinética y potencial y la expansión adiabática:

$$-W = m(h_3 - h_2) \quad 8.10$$

en que h_3 es la entalpía específica del vapor a la salida la turbina y h_2 a la entrada.

La eficiencia interna de la turbina es:

$$\eta_i = \frac{h_3 - h_2}{(h'_3 - h_2)_s} \quad 8.11$$

siendo h'_3 la entalpía si la expansión fuera isentrópica y la eficiencia mecánica es:

$$\eta_m = \frac{-W_{real}}{(h_3 - h_2)} \quad 8.12$$

Así la eficiencia total es:

$$\eta = \eta_i \cdot \eta_m = \frac{-W_{real}}{W_{rev}} \quad 8.13$$

Muchas turbinas operan en varias etapas pero las relaciones para una etapa son válidas para la turbina considerada como un todo.

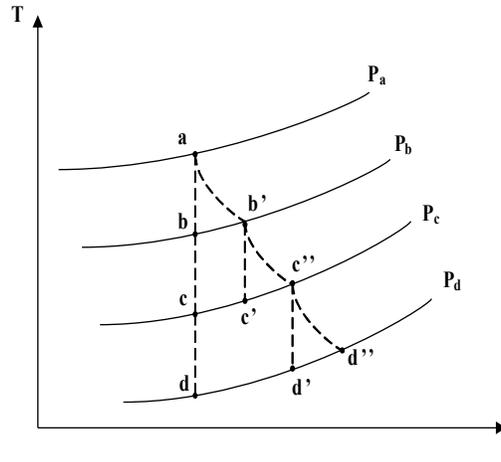


Figura 8.4. Expansión en etapas en un diagrama T-s

El trabajo máximo para la turbina completa es $m(h_d - h_a)$ y el trabajo máximo para las etapas es $m[(h_b - h_a) + (h'_c - h_b) + (h'_d - h''_c)]$.

Como:

$$h'_c - h'_b > h_c - h_b \quad \text{y} \quad h'_d - h''_c > h_d - h_c$$

Luego,

$$(h_b - h_a) + (h'_c - h'_b) + (h'_d - h''_c) > h_d - h_a$$

Si la eficiencia es la misma en cada etapa:

$$-W_{real} = \eta_{tot} \cdot (h_d - h_a) = \eta_i \cdot (h_b - h_a) + \eta_i \cdot (h'_c - h'_b) + \eta_i \cdot (h''_d - h''_c) \quad 8.14$$

Así,

$$\frac{\eta_{tot}}{\eta_i} = \frac{(h_b - h_a) + (h'_c - h'_b) + (h''_d - h''_c)}{(h_d - h_a)} > 1 \quad 8.15$$

d) **Condensación y condensador.** El vapor de escape de la turbina pasa al condensador entregando su calor a la fuente de baja temperatura. La presión está determinada por la temperatura de ella.

De la ecuación de balance de energía:

$$Q = m(h_4 - h_3) \quad \begin{array}{l} 8.1 \\ 6. \end{array}$$

siendo h_4 la entalpía específica del líquido saturado que sale del condensador.

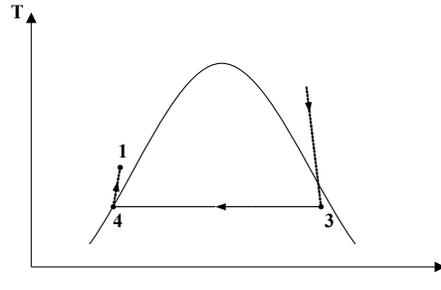


Figura 8.5. Condensación en diagrama T-s

e) **Compresión y bomba de alimentación.** El condensado se inyecta a la caldera a la presión de ella mediante una bomba centrífuga o recíproca. La operación es aproximadamente adiabática, así:

$$-W = m(h_1 - h_4) \quad \begin{array}{l} 8.1 \\ 7. \end{array}$$

donde h_1 es la entalpía específica del líquido comprimido.

Si se considera el proceso reversible:

$$-W = \Delta H_s = \int v dp \quad \begin{array}{l} 8.1 \\ 8. \end{array}$$

Como el líquido es prácticamente incompresible:

$$-W = v \cdot \Delta p \quad \begin{array}{l} 8.1 \\ 9. \end{array}$$

Por grande que sea Δp , el producto $v\Delta p$ resulta pequeño y puede despreciarse. Así, para $\Delta p = 1.000$ psia, $W = 3$ BTU/ lb.

La eficiencia de la bomba viene dada por:

$$\eta = \frac{\Delta H_{rev}}{\Delta H_{real}} \quad \begin{array}{l} 8.2 \\ 0. \end{array}$$

8.3. CICLO TEÓRICOS

Para analizar el ciclo real es necesario disponer de un ciclo reversible, similar al real, que sirva como referencia puesto que tal ciclo tendrá la eficiencia máxima.

8.3.1. Ciclo de Carnot

Las etapas de este ciclo, operando en la región de dos fases, entre T_1 y T_2 del ciclo real, son las siguientes:

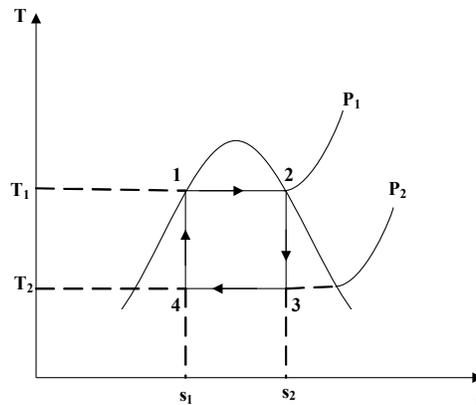


Figura 8.6. Ciclo de Carnot en diagrama T-s

a) Expansión isotérmica reversible, evaporándose líquido saturado hasta vapor saturado a T_1 , P_1 con absorción de calor desde una fuente a T_1 :

$$Q_1 = T_1 \cdot (s_2 - s_1) = H_2 - H_1 \quad \begin{array}{l} 8.2 \\ 1. \end{array}$$

b) Expansión isentrópica hasta vapor húmedo T_2 , P_2 produciendo trabajo:

$$-W_2 = H_3 - H_2 \quad \begin{array}{l} 8.2 \\ 2. \end{array}$$

c) Compresión isotérmica reversible, condensando parcialmente el vapor húmedo a T_2 , P_2 con transferencia de calor hacia una fuente a T_2 :

$$Q_2 = T_2(s_1 - s_2) = H_4 - H_3 \quad \begin{array}{l} 8.2 \\ 3. \end{array}$$

d) Compresión isentrópica de la mezcla líquido-vapor para obtener líquido saturado a T_1 , p_1 consumiendo el trabajo:

$$-W_1 = H_1 - H_4 \quad \begin{array}{l} 8.2 \\ 4. \end{array}$$

La eficiencia del ciclo de Carnot es:

$$\eta = \frac{W_{neto}}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1(s_2 - s_1) - T_2(s_2 - s_1)}{T_1(s_2 - s_1)} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \begin{array}{l} 8.2 \\ 5. \end{array}$$

que es independiente del fluido a usar y es la máxima a alcanzar entre T_1 y T_2 .

Es muy utilizado en refrigeración. La presión conviene representarla en una escala logarítmica para ampliar el intervalo de P .

$$\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_s = \frac{1}{v} > 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right)_T = \frac{1}{v(1 - \alpha T)} \leq 0$$

8.3.2. Comparación del Ciclo de Carnot con el real

La etapa de evaporación es similar, así como la de condensación, excepto que en ciclo de Carnot no es total. La expansión en un ciclo real puede aproximarse a isentrópica en una turbina altamente eficiente. La etapa de compresión en el ciclo real comprende una compresión isentrópica aproximada seguida de un calentamiento altamente irreversible. En esta etapa reside la diferencia fundamental entre los dos ciclos y hace que el ciclo real no este bien representado por el de Carnot, como límite.

Por otro lado, si se intentara construir una planta de vapor que se aproximara al ciclo de Carnot se presentarían varias dificultades:

1) La máxima temperatura para absorber calor con cambio de fase es la crítica (374 °C) que es bastante menor que la máxima permitida (650 °C). Si se trabaja a temperaturas cercanas a T_c el trabajo neto es muy bajo debido a que los trabajos de expansión y compresión son del mismo orden de magnitud.

Si se opera sobre T_c , el trabajo neto resultaría adecuado pero la absorción de calor no sería con cambio de fase y por ello se tendría que variar la presión, hecho que en la práctica no es fácil de conseguir.

2) Como la absorción de calor ocurre a una temperatura muy inferior a la de los “humos”, la transferencia de calor entre el sistema y la fuente es altamente irreversible. Además, la energía de los humos se aproveche deficientemente ya que solo se usa en la vaporización y no en el calentamiento de T_2 a T_1 .

3) La compresión isentrópica de la mezcla líquido-vapor es imposible de lograr: si se realiza lentamente podría mantenerse el equilibrio de las fases pero no sería adiabática y si ella es rápida, el proceso se aproximaría al adiabático pero no habría equilibrio entre las fases. En el caso que se comprimiera líquido saturado puro se requeriría una diferencia de presiones del orden de 105 psia.

Como conclusión, se observa que debe buscarse otro ciclo reversible como referencia que sea más compatible con las características del vapor de agua y con las del ciclo real, tal es el caso del ciclo de Rankine.

8.3.3. Ciclo Rankine

Es un ciclo reversible constituido por las siguientes etapas:

1) Compresión isentrópica de líquido saturado desde p_2, T_2 hasta p_1, T'_2 , en que T'_2 es levemente mayor que T_2 . El trabajo es aproximadamente:

$$-W_1 = H_5 - H_4 \approx \bar{v}_2(p_1 - p_2) \quad \begin{array}{l} 8.2 \\ 6. \end{array}$$

Este trabajo es pequeño y en general puede despreciarse.

2) El líquido comprimido se calienta reversiblemente a presión constante p_1 desde T'_2 a T_1 usando una serie de fuentes térmicas entre tales temperaturas.

3) Vaporización del líquido saturado hasta vapor saturado a p_1, T_1 en forma reversible. El calor absorbido en la etapa anterior y en esta última es:

$$Q_1 = H_2 - H_5 \quad 8.2$$

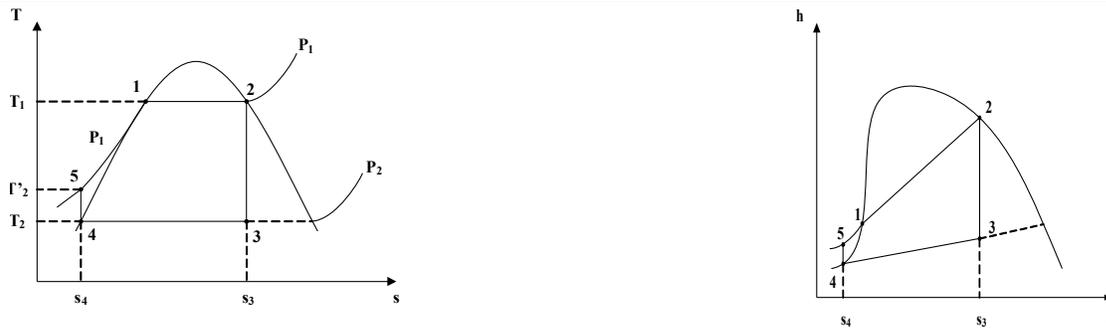


Figura 8.7. Ciclo Rankine en diagrama T-s y en diagrama h-s

- 4) Expansión isentrópica de vapor saturado desde p_1 , T_1 hasta p_2 , T_2 . El trabajo realizado es:

$$-W_2 = H_3 - H_2 \quad 8.2$$

- 5) Condensación reversible hasta líquido saturado a p_2 , T_2 con entrega de calor:

$$Q_2 = H_4 - H_3 \quad 8.2$$

La eficiencia del ciclo es:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{(H_2 - H_5) - (H_3 - H_4)}{(H_2 - H_5)} \quad 8.3$$

Definiendo una temperatura media entre T_2 y T_1 como:

$$T_{m1} = \int_{s_4}^{s_3} \frac{T ds}{(s_3 - s_4)} = \frac{Q_1}{(s_3 - s_4)} \quad 8.3$$

Así,

$$Q_1 = T_{m1} (s_3 - s_4) \quad 8.3$$

y

$$Q_2 = T_2(s_3 - s_4) \quad 8.3$$

Luego

$$\eta = \frac{T_{m1} - T_2}{T_{m1}} = 1 - \frac{T_2}{T_{m1}} \quad 8.3$$

Como T_{m1} es menor que T_1 , la eficiencia del ciclo Rankine es menor que la del ciclo de Carnot pero mayor que la del ciclo real por realizarse en forma reversible. Sin embargo, en el ciclo Rankine se aprovecha mejor la energía de los humos que en el de Carnot pues se utilizaría para calentar el líquido sub-enfriado a T'_2, p_1 hasta líquido saturado a T_1, p_1 .

Las etapas del ciclo Rankine son similares a las del ciclo real excepto la de calentamiento que en el primero es reversible y ocurriría fuera de la caldera y en el ciclo real es irreversible y se lleva a cabo dentro de la caldera.

8.3.4. Métodos para aumentar la eficiencia de un Ciclo Rankine

De la expresión de la eficiencia de este ciclo, se observa que para mejorarla se debe disminuir T_2 y/o aumentar T_{m1} .

El descenso de la temperatura de condensación T_2 está limitado por la temperatura del agua de refrigeración que no puede variarse a voluntad.

Aumento de la temperatura media, T_{m1} . Esto se puede lograr por varios procedimientos:

a) Aumentando la temperatura de vaporización T_1 , lo cual está limitado por la temperatura crítica y por la presión ya que al crecer T_1 lo hace también p_1 . La máxima presión recomendada es 5.000 psia pero 1.400 psia es el límite para que la humedad del vapor de escape en la turbina no sea muy alta. Este efecto tiende a anular el aumento de eficiencia.

b) Sobrecalentando el vapor saturado a presión constante hasta temperaturas altas, con un límite del orden de 600 °C. La sobrecalentación no solo eleva la eficiencia del ciclo (sin aumentos de presión) sino que además disminuye la humedad del vapor de escape de la turbina.

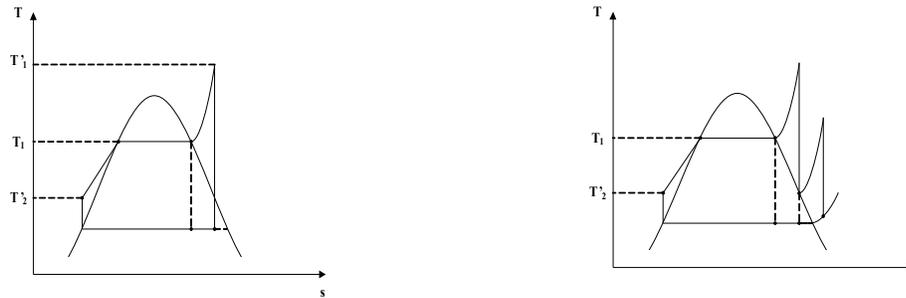


Figura 8.8. T-s para sistema recalentado y sobrecalentado

c) Recalentando el vapor de la turbina. Este proceso consiste en expandir el vapor hasta una humedad determinada y luego sobrecalentarlo fuera de ella hasta una temperatura similar a la primera sobrecalentación. Finalmente, se expande el vapor en la misma turbina.

Aquí, la temperatura más alta no cambia y lo que aumenta es la fracción de calor absorbido a dicha temperatura. Por este método, la eficiencia aumenta muy poco y solo se justifica cuando la presión es cercana a 1400 psia y el vapor de escape de la turbina saldría con alto grado de humedad.

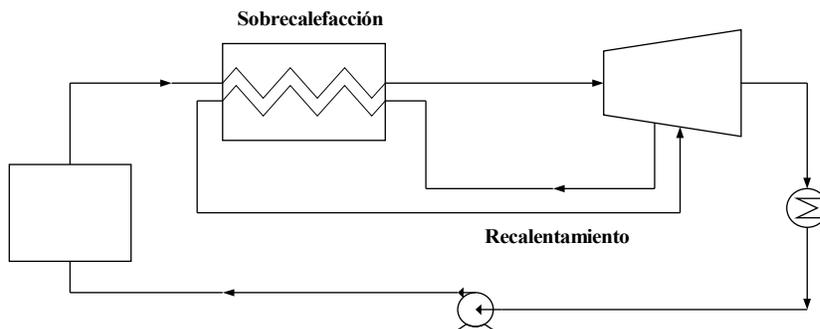


Figura 8.9. Ciclo con sobrecalentación y recalentamiento

d) Calentamiento regenerativo. Consiste en calentar el agua de alimentación de la caldera con vapor extraído en varios puntos de la turbina. Con esto, se aumenta T_{m1} al aumentar T_2 y además se disminuye la irreversibilidad en el calentamiento del agua en la caldera ya que decrece la

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{(H_c - H_d) - (1-x-y)(H_f - H_g)}{H_c - H_a} = \frac{T_{m1} - T_2}{T_{m1}} \quad \begin{matrix} 8.3 \\ 9. \end{matrix}$$

Esta eficiencia es alta respecto al ciclo Rankine ya que T_{m1} sube bastante.

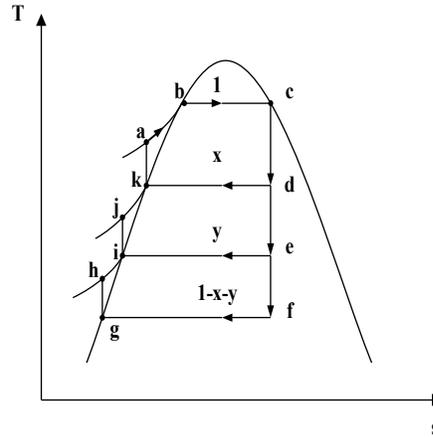


Figura 8.11. Diagrama T-s de calentamiento regenerativo

En los ciclos regenerativos también se usa sobrecalentamiento para incrementar más la eficiencia.

Los calefactores son de dos tipos:

a) Abiertos, en que el vapor extraído y el agua de alimentación se mezclan dando una sola corriente. Haciendo un balance de energía:

$$xh_D + (1-x)h_j = h_k \quad \begin{matrix} 8.4 \\ 0. \end{matrix}$$

La entalpía h_k de la mezcla, del vapor extraído h_D y de la alimentación h_j se considera generalmente como líquido saturado a la presión de extracción pero en realidad es líquido subenfriado. En tal caso debe conocerse la temperatura de la mezcla.

b) Cerrados, en los cuales ambos flujos van separados por las paredes de los tubos de calefactor. La bomba tiene por objeto compensar la caída de presión del condensado en el

calefactor. También en este caso h_k se calcula como entalpía de líquido saturado si no se conoce T_k .

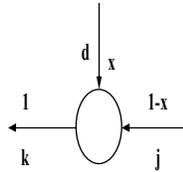


Figura 8.12. Calefactor abierto

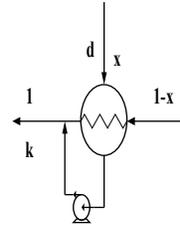


Figura 8.13. Calefactor cerrado

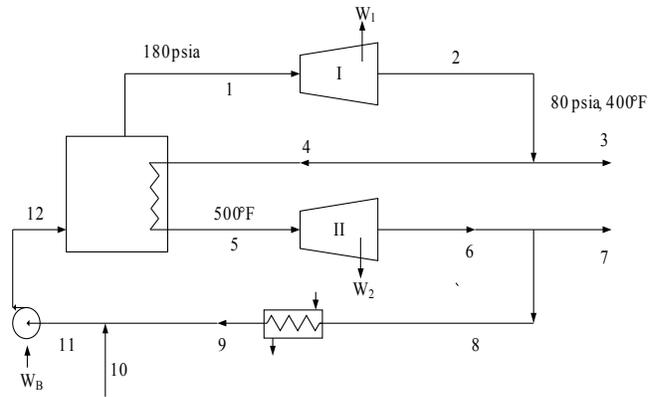
8.4. EJEMPLO 8.1

Una planta de vapor de una industria debe producir 1500 hp de potencia y flujos iguales de vapor de calefacción de 80 psia y 400 °F y vapor húmedo o saturado de 14,7 psia. La caldera opera a 180 psia. Se tiene dos turbinas que producen igual potencia, una de ellas toma vapor de la caldera y descarga vapor a 80 psia y 400 °F, parte de este vapor se recalienta en la caldera hasta 500 °F y se lleva a la segunda turbina. Parte del vapor de escape de la segunda turbina se usa en calefacción y el resto se envía al condensador. Suponer que el agua fresca de reposición entra a las mismas condiciones del condensado y que las turbinas y la bomba de alimentación operan isentrópicamente. Calcular:

- Flujo de carbón consumido en la caldera (poder calorífico: 10000 BTU/lb).
- Potencia consumida por la bomba de alimentación.
- Flujo de agua usada en el condensador si sufrió 20 °F de calentamiento.
- Calcular a), b) y c) si las turbinas y la bomba tienen una eficiencia de 90 %.

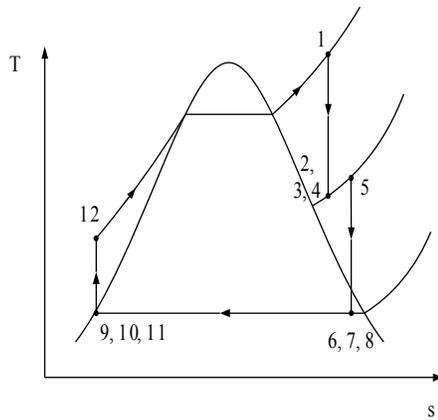
Datos:

Flujo	P (PSIA)	T (° F)	H	S
2	80	400	1231,5	1,6804
5	80	500	1281,1	1,7346
1	180	580	1313,2	1,6804
6	14,7	212	1142,4	1,7346



Solución:

Diagrama T-s:



Como el flujo 6 es liq-vap, entonces:

$$\begin{aligned} 1,7346 &= x \cdot s_{VS} + (1-x) \cdot s_{LS} \\ &= x \cdot 1,7566 + (1-x) \cdot 0,3120 \end{aligned}$$

$$x = 0,987$$

$$h_6 = h_{VS} \cdot x + (1-x) \cdot h_{LS} = 1150,4 \cdot 0,987 + 180,07 \cdot (1-0,987) = 1142,4$$

Ahora en la bomba:

$$-W_B = v \cdot \Delta P$$

Con

$$v(\text{líquido saturado a } 14,7 \text{ psia}) = 0,0167 \text{ ft}^3 / \text{lb}$$

Luego se tiene que:

$$-W_B = 0,01672 \cdot (180 - 14,7) \cdot 0,185 = 0,51 \text{ BTU/lb}$$

$$\text{pero } -W_s(h_{12} - h_9) \text{ en que } h_9(\text{líqu. sat. a } 14,7 \text{ psia}) = 180,07 \text{ Btu / lb}$$

$$\text{Así, } h_{12} = 180,7 + 0,51 = 180,6 \text{ BTU / lb}$$

$$\text{Potencia total} = 1.500 \cdot 2.545 = 3,818 \cdot 10^6 \text{ BTU/h}$$

Cada turbina produce la mitad de la potencia:

$$W_I = 1,909 \cdot 10^6 \text{ BTU/h}$$

$$\text{Potencia total} = W_I \cdot w_I + W_{II} \cdot w_E$$

$$w_1 = w_3 + w_5$$

$$1,909 \cdot 10^6 = w_1 \cdot (h_1 - h_2) = w_1 \cdot (1.313,2 - 1.231,5)$$

$$w_1 = 23.362,91 \text{ (lb/h)}$$

$$1,909 \cdot 10^6 = w_5 \cdot (h_5 - h_6) = w_5 \cdot (1.281,1 - 1.142,4)$$

$$w_5 = 13.763,52 \text{ (lb/h)}$$

$$w_3 = 23.362,91 - 13.763,52 = 9.599,39 \text{ lb/h}$$

$$w_5 = w_7 + w_8$$

Si

$$w_7 = w_3 = 9.599,39$$

$$w_8 = 13.763,52 - 9.599,39 = 4.164,13 \text{ lb/h}$$

$$w_{10} = w_3 + w_7 = 19.198,7 \text{ lb/h}$$

$$w_{11} = w_8 + w_{10} = 23.362,91 \text{ lb/h} = w_1$$

La potencia es:

$$-W_B = 0,51 \cdot 23.362,91 = 11.915,08 \text{ BTU/h}$$

$$-W_B = \frac{11.915,08}{2.545} = 4,68 \text{ hp}$$

Ahora se tiene que:

$$Q_c = 26.461.299,12 + 682.670,59$$

$$\text{Flujo de combustible} = \frac{Q}{10.000} = 271.440 \frac{\text{lb de carbón}}{h}$$

$$\begin{aligned} \text{Flujo de agua de refrigeración} &= \frac{w_8 \cdot (h_8 - h_9)}{1 \cdot 20} = \frac{4.164,13 \cdot (1.142,4 - 180,7)}{20} \\ &= 200.363,36 \frac{\text{lb}}{h} \end{aligned}$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

8.1 Una planta de vapor opera en el ciclo Rankine con sobrecalentamiento. Los tubos de la caldera pueden soportar presiones hasta 900 psia y temperaturas hasta 850 °F. El condensador trabaja a 80 °F. La bomba de alimentación y la turbina se consideran isentrópicas. La turbina debe trabajar con vapor seco o en el peor de los casos vapor saturado. Calcular:

- Mínimo número de etapas de sobrecalentamiento.
- Máxima temperatura en la última etapa de sobrecalentamiento.
- Eficiencia del ciclo.

8.2 A una turbina entra vapor a 400 psia y 800 °F y escapa a 5 psia. Se extrae vapor a 60 psia para calentar el agua de alimentación a una temperatura 5 °F inferior a la de saturación del vapor extraído. Este vapor abandona el calefactor del agua de alimentación como líquido saturado. Supóngase en la turbina una eficiencia del 90%. Determinar el rendimiento del ciclo.

8.3 Se expande vapor desde 1.100 psia y 760 °F hasta 250 psia en una turbina de 95% de eficiencia. Luego pasa a un recalentador, saliendo de él a 244 psia y 800 °F. Finalmente se expande en una turbina hasta 75 psia, donde se extrae una parte para calentar el agua de alimentación y el resto se expande hasta 1 psia. La eficiencia de la segunda turbina es de 86%. La temperatura del agua que sale del calefactor es 290 °F. La potencia producida es de 1.500 kW. Calcular:

- Eficiencia térmica del ciclo.
- Flujos de vapor que sale de la caldera y flujo que se extrae en la segunda turbina, en lb/hr.
- Temperatura y título del vapor extraído y del vapor de escape de la segunda turbina.

8.4 En una industria química se requieren 8.000 lb/h de vapor a 100 psia, 2.500 lb/h de vapor a 20 psia y 2.000 hp de potencia. Se dispone de una caldera a 160 psia y 500 °F. La potencia se obtiene de las turbinas, una toma vapor sobrecalentado desde la caldera y descarga vapor a 100 psia. De este vapor, 8.000 lb/h se extraen y el resto pasa a la segunda turbina donde se expanden hasta 20 psia. 2.500 lb/h de dicho vapor se retiran y el resto va al condensador. Suponer que la eficiencia de ambas es de 90% y que el agua fresca a usar para reemplazar el vapor extraído se mezcla con el condensador a la misma temperatura. Calcular el flujo de agua en la caldera y el calor absorbido en la caldera.

8.5 Una caldera suministra vapor de 1.100 psia y 740 °F, el cual se expande en una turbina de alta presión hasta 200 psia. En esta turbina se extrae vapor en un punto donde la presión es de 300 psia para usarlo en un calefactor de agua de alimentación. El vapor de 200 psia se sobrecalienta hasta 700 °F y pasa a una turbina de baja presión expandiéndose hasta 1 psia. En

esta turbina se extrae vapor de 50 psia para utilizarlo en un segundo calefactor de agua. En cada calefactor se obtiene líquido saturado como resultado de la inyección del vapor extraído en las turbinas. La eficiencia de las turbinas es de 80%. Calcular la potencia realizada por la turbinas por lb/min de vapor generado en la caldera y la eficiencia térmica del ciclo.

8.6 La central térmica de la figura consume 100 lb/hr de carbón de 12.600 BTU/lb de poder calorífico. La turbina produce 140 hp, no puede trabajar con vapor húmedo y se obtiene de ella el máximo trabajo. La caldera opera a 2.000 psia y por sobrecalentamiento se puede alcanzar hasta 750 °F. Calcular:

- a) Presiones de las extracciones y del calefactor.
- b) Flujo de vapor de la caldera y flujo de la extracción al calefactor.
- c) Eficiencia del ciclo.
- d) Combustible gastado en la caldera y en el sobrecalentador.
- e) Energía consumida en las bombas.
- f) Calor absorbido en el condensador y máxima temperatura del agua de refrigeración.

9. MÁQUINAS DE COMBUSTIÓN INTERNA Y TURBINAS DE GAS

En las plantas de vapor, un fluido operando en ciclos absorbe calor desde el exterior, realiza trabajo y luego cede calor hacia el exterior. Por esto, ningún cambio químico ocurre en el sistema.

Las máquinas de combustión interna emplean la energía liberada en la combustión de un combustible dentro del equipo mismo. Así, se elimina la necesidad de transferir de los gases de combustión desde afuera a través de una pared. Como consecuencia, estas máquinas son más compactas y eficientes ya que operan a temperaturas más altas. Además, a causa de los cambios químicos, el sistema no puede volver a su estado inicial y debe ser abierto para que entre el aire y el combustible y los productos formados puedan descargarse hacia el exterior. De aquí, el análisis termodinámico resulta bastante difícil y debe recurrirse a una máquina idealizada que sirva de patrón de referencia.

Las máquinas de combustión interna se clasifican en: recíprocas, turbinas de gas y “jet”. Las recíprocas, a su vez, se agrupan en máquinas de ignición y de compresión.

Un motor de ignición idealizado, se muestra en la figura 9.1. En la etapa de admisión, una mezcla de aire y combustible vaporizado entra al cilindro. Luego viene la etapa de compresión de la mezcla. Al final de ella, la mezcla se enciende mediante una chispa y la combustión se realiza a volumen constante (En la máquina real, la combustión empieza antes de terminar la compresión y continúa durante parte de la expansión). En seguida viene la etapa de expansión o potencia y finalmente la etapa de expulsión de los gases. Este flujo es posible gracias a que su presión es mayor que la atmosférica; aquí el volumen permanece constante. Los gases que quedan en el cilindro después que se ha alcanzado la presión atmosférica, se eliminan disminuyendo el volumen con el pistón, excepto el almacenado en el volumen muerto. Dos recorridos del pistón ocurren en una revolución del cigüeñal.

En el motor de compresión idealizado el aire entra al cilindro y se comprime hasta una presión suficiente para lograr la temperatura de ignición del combustible. Solo entonces se introduce el combustible y la combustión toma lugar a presión constante, esto es, durante parte de la carrera de potencia o expansión. Las etapas restantes son similares.

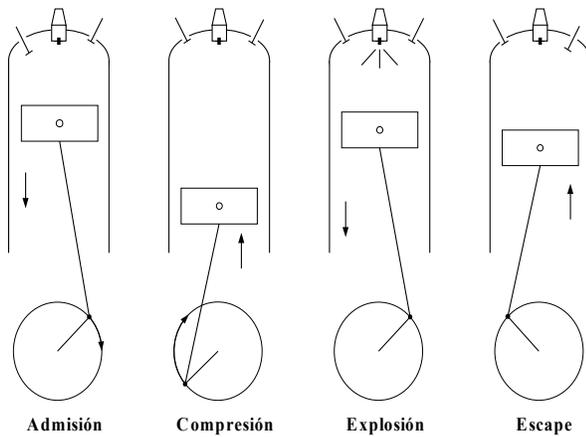


Figura 9.1. Motor de ignición idelizado

En un diagrama $p-v$ puede visualizarse la operación de cada máquina teórica. En el primer caso, la admisión va de a a b , la compresión de b a c , la explosión desde c a d , la expansión de d a e y el escape de e a b y de b a a . Para la máquina de compresión que ocurre a presión constante de c a d .

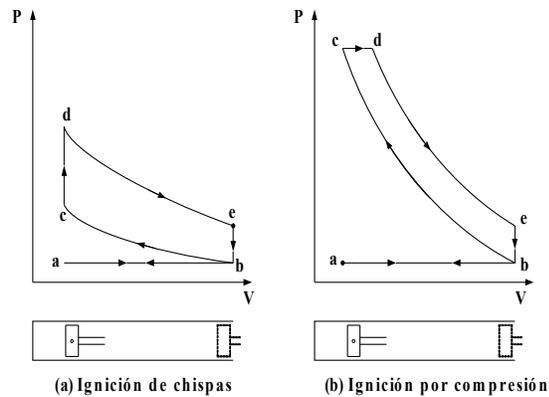


Figura 9.2. Diagrama $P-v$ para ignición de chispa y por compresión

9.1. CICLO ESTÁNDAR DE AIRE

Una máquina de combustión interna puede imaginarse que trabaja en ciclos cerrados usando aire como fluido que no sufre cambios químicos. La admisión y la descarga son por esto innecesarias. La combustión ocurre fuera del sistema y el calor se transfiere al sistema y desde el

sistema a través de las paredes del cilindro.

El análisis de este ciclo estándar conduce a conclusiones solo cualitativas pero de interés termodinámico y prácticamente a la vez. Ello se debe a que la máquina real no opera con un fluido que realice ciclos.

9.2. CICLO DE OTTO

Corresponde al ciclo estándar de una máquina de ignición de chispa. El aire se comprime isentrópicamente de a a b, se absorbe calor a volumen constante desde b a c, se expande isentrópicamente de c a d y se cede calor a volumen constante, de d a a.

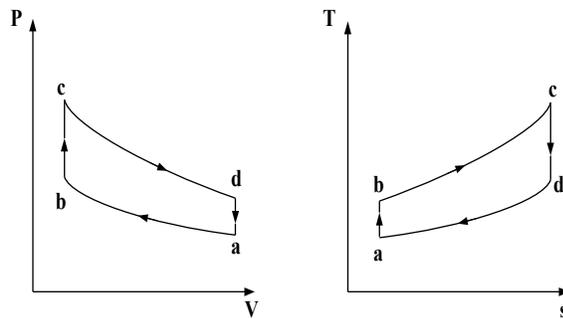


Figura 9.3. Diagrama P-v y T-s para Ciclo Otto

Por unidad de masa:

Calor absorbido:

$$q_1 = \bar{C}_v \cdot (T_c - T_b) \quad 9.1.$$

Calor cedido:

$$q_2 = \bar{C}_v \cdot (T_d - T_a) \quad 9.2.$$

La compresión y expansión son isentrópicas y ocurren con la misma razón volumétrica.

Por esto:

$$\frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{v_b}{v_a} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_d}{T_c} = \left(\frac{v_c}{v_d} \right)^{\gamma-1} \quad 9.3.$$

De aquí,

$$\frac{T_d}{T_a} = \frac{T_c}{T_b} \quad 9.4.$$

$$\frac{T_d - T_a}{T_a} = \frac{T_c - T_b}{T_b} \quad 9.5.$$

De la definición de eficiencia térmica:

$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{(T_c - T_b) - (T_d - T_a)}{T_c - T_b} = 1 - \frac{T_a}{T_b} = 1 - \frac{T_d}{T_c} \quad 9.6.$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{v_b}{v_a}\right)^{\gamma-1} = 1 - \left(\frac{v_c}{v_d}\right)^{\gamma-1} = 1 - \left(\frac{1}{r_v}\right)^{\gamma-1} \quad 9.7.$$

en que:

$$r_v = \frac{v_a}{v_b} = \frac{v_d}{v_c} \text{ =razón de compresión isentrópica} \quad 9.8.$$

Si en vez de usar un valor medio de C_v se considera su variación con la temperatura, es necesario recurrir a las tablas de aire, así

$$q_1 = (u_c - u_b) \quad 9.9.$$

$$q_2 = (u_d - u_a) \quad 9.10.$$

9.3. CICLO DIESEL

Es el ciclo estándar correspondiente a la máquina de ignición por compresión (Figura 9.4). Tiene una etapa de compresión isentrópica, absorción de calor a presión constante, expansión isentrópica y entrega de calor a volumen constante.

La eficiencia térmica queda como

$$\eta = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{\overline{C_p} \cdot (T_c - T_b) - \overline{C_v} \cdot (T_d - T_a)}{\overline{C_p} \cdot (T_c - T_b)} = 1 - \frac{(T_d - T_a)}{\gamma \cdot (T_c - T_b)} \quad 9.11.$$

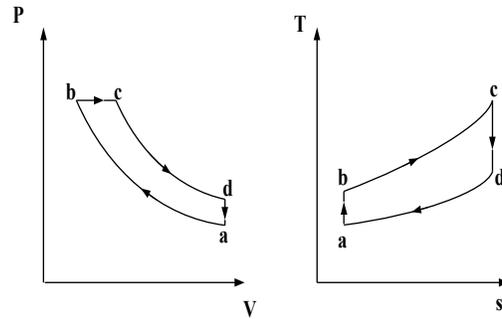


Figura 9.4. Diagrama P-v y T-s para Ciclo Diesel

En que:

$$\gamma = \frac{\overline{C_p}}{\overline{C_v}} \quad \begin{array}{l} 9.1 \\ 2. \end{array}$$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{T_a}{T_b} \right) \left[\frac{(T_d/T_a) - 1}{(T_c/T_b) - 1} \right] \quad \begin{array}{l} 9.1 \\ 3. \end{array}$$

Para gases ideales:

$$\frac{T_d}{T_a} = \frac{p_d v_d}{p_a v_a} \quad \text{y} \quad \frac{T_c}{T_b} = \frac{p_c v_c}{p_b v_b} \quad \begin{array}{l} 9.1 \\ 4. \end{array}$$

Pero,

$$v_a = v_d \quad \text{y} \quad p_c = p_b \quad \begin{array}{l} 9.1 \\ 5. \end{array}$$

Así,

$$\frac{T_d}{T_a} = \frac{p_d}{p_a} \quad \text{y} \quad \frac{T_c}{T_b} = \frac{v_c}{v_b} = r_c \quad \begin{array}{l} 9.1 \\ 6. \end{array}$$

Para las trayectorias isentrópicas:

$$\frac{p_d}{p_c} = \left(\frac{v_c}{v_b} \right)^\gamma \quad \text{y} \quad \frac{p_a}{p_b} = \left(\frac{v_b}{v_a} \right)^\gamma \quad \begin{array}{l} 9.1 \\ 7. \end{array}$$

Luego,

$$\frac{p_d}{p_a} = \left(\frac{v_c}{v_b} \right)^\gamma = r_c^\gamma = \frac{T_d}{T_a} \quad \begin{array}{l} 9.1 \\ 8. \end{array}$$

y como:

$$\frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{v_b}{v_a} \right)^{\gamma-1} = \frac{1}{r_v^{\gamma-1}} \quad \begin{array}{l} 9.1 \\ 9. \end{array}$$

Por esto:

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{r_v} \right)^{\gamma-1} \left[\frac{r_c^\gamma - 1}{\gamma \cdot (r_c - 1)} \right] \quad \begin{array}{l} 9.2 \\ 0. \end{array}$$

Si se compara esta ecuación la del ciclo de Otto:

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{r_v} \right)^{\gamma-1} \quad \begin{array}{l} 9.2 \\ 1. \end{array}$$

Así, para la misma razón de compresión, la eficiencia del ciclo Diesel es menor ya que

$$\frac{(r_c^\gamma - 1)}{\gamma \cdot (r_c - 1)} > 1$$

Esto se debe a que en el ciclo Otto el calor absorbido se hace a volumen sin necesidad de realizar trabajo, así este calor se usa totalmente en incrementar la energía interna y por esto, su temperatura y presión. En el ciclo Diesel, para la misma cantidad de calor absorbido, parte de él se emplea en realizar trabajo a presión constante, así la temperatura y la presión son inferiores. Esto puede verse claramente en el diagrama T-s, donde las áreas bajo las curvas bc y bc' son las mismas por igualdad del calor absorbido y la pendiente de la curva de v constante es mayor que la P constante.

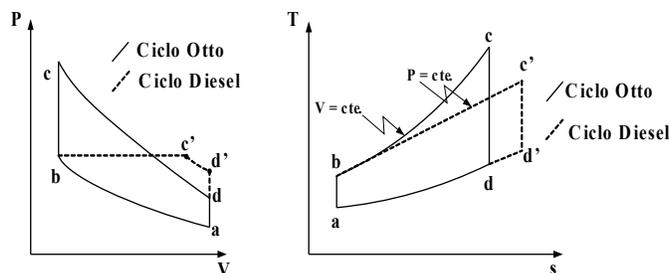


Figura 9.5. Comparación del Ciclo Otto y del Ciclo Diesel

Como la temperatura en c' resulta menor que en c, la entropía es mayor. De aquí, si el

calor absorbido y la razón de compresión son iguales en ambos ciclos, el calor cedido por el ciclo de Diesel es mayor y consecuentemente la eficiencia del ciclo de Otto es superior.

Sin embargo, dado que en el ciclo de Otto se comprime la mezcla aire-combustible, ella debe hacerse a presiones relativamente bajas (11 atm) para evitar la inflamación antes que se encienda la chispa (“detonación”), a diferencia del ciclo Diesel en el cual el combustible se agrega después de la compresión del aire por lo que la razón de compresión puede ser más alta, resultando eficiencias superiores.

La combustión en el ciclo de Otto se basa en un proceso a volumen constante y en el de Diesel a presión constante. En una máquina real de encendido por chispa se requeriría mucho tiempo para que el proceso se complete. Por esto, la combustión no ocurre exactamente a volumen constante. Similarmente, en máquinas de encendido por compresión, la combustión no sucede isobáricamente debido a la velocidad del proceso.

La operación de la máquina de combustión interna representa un compromiso entre los dos ciclos y se describe como un ciclo dual. En el, la absorción de calor se considera que ocurre primero a volumen constante y luego a presión constante. En el sistema real, la inyección de combustible comienza durante la compresión y continúa en una parte de la carrera de retorno. La eficiencia toma la forma:

$$\eta = 1 - \frac{(T_e - T_a)}{(T_c - T_b) + \gamma(T_d - T_c)} \quad \begin{matrix} 9.2 \\ 2. \end{matrix}$$

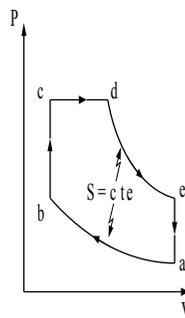


Figura 9.6. Ciclo ideal

Los resultados obtenidos del análisis de un ciclo ideal son de limitado valor para predecir la naturaleza de los ciclos reales. Sin embargo, de tal análisis se puede derivar muchas sugerencias

para mejorar el funcionamiento de una máquina real. La eficiencia de una máquina real puede ser 10% a 30% más baja que la ideal, pero son del mismo orden de magnitud para razones aire-combustible altas.

9.4. CICLO DE TURBINAS

En estos ciclos se comprime aire en un equipo centrífugo que está conectado al mismo eje de la turbina. El aire se usa para quemar un combustible (gas natural, fuel oil o carbón gasificado) en una cámara de combustión adiabática y los gases producidos se expanden en la turbina. Parte de la energía generada se en la compresión del aire y el resto acciona el generador de electricidad. Los gases de escape de la turbina pueden emplearse en precalentar el aire, recuperando así parte de la energía de ellos.

Las turbinas de combustión de gases son más eficientes que los motores recíprocos porque hay menos disipación de energía por fricción y tienen ventajas sobre las plantas de vapor, al igual que las máquinas recíprocas, porque utilizan directamente la energía de los gases de combustión, de alta temperatura y presión.

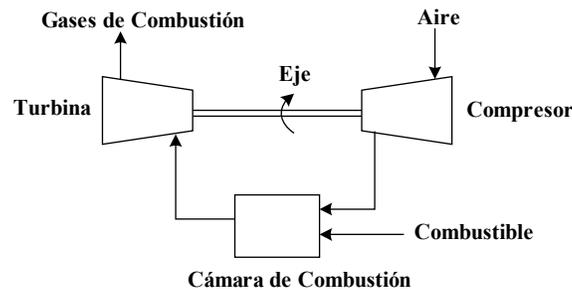


Figura 9.7. Turbina de gas

Mientras más alta sea la temperatura de los gases, mayor es la eficiencia, restringida por el límite metalúrgico. En cualquier caso, la temperatura es muy inferior a la “teórica de llama” por el uso del exceso de aire.

El ciclo ideal, basado en aire, consiste en una etapa de compresión isentrópica, absorción de calor a presión constante, expansión isentrópica y enfriamiento isobárico. Además, se considera gas ideal con CP constante.

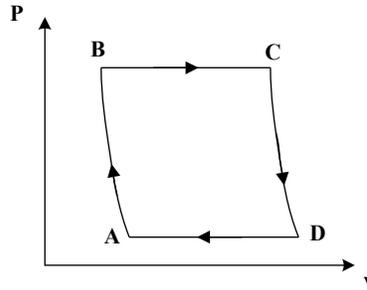


Figura 9.8. Diagrama P-v del ciclo de turbina de gas

De la figura, la eficiencia térmica viene dada por:

$$\eta = \frac{W_{CD} - W_{AB}}{Q_{BC}} = \frac{-(H_D - H_C) - (H_B - H_A)}{(H_C - H_B)} \quad \begin{array}{l} 9.2 \\ 3. \end{array}$$

$$\eta = \frac{-C_p(T_D - T_C) - C_p(T_B - T_A)}{C_p(T_C - T_B)} = \frac{T_C - T_B + T_A - T_D}{T_C - T_B} \quad \begin{array}{l} 9.2 \\ 4. \end{array}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B} \quad \begin{array}{l} 9.2 \\ 5. \end{array}$$

Para los procesos AB y CD (isentrópicos):

$$\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{P_B}{P_A}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \text{y} \quad \frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{P_D}{P_C}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Pero: $P_B = P_C$ y $P_A = P_D$, Así,

$$\eta = 1 - \frac{T_C \cdot \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - T_B \cdot \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{T_C - T_B} \quad \begin{array}{l} 9.2 \\ 6. \end{array}$$

Finalmente

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_A}{P_B}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \begin{array}{l} 9.2 \\ 7. \end{array}$$

En la práctica se usan razones de compresión que van de 5 a 20 como máximo. La eficiencia de una turbina de gas está limitada por la necesidad reoperar en forma continua a temperaturas altas en la cámara en las primeras etapas de la turbina. Para una turbina de ciclo simple la eficiencia puede ser menor que la de un motor de gasolina. Los avances en materiales resistentes a altas temperatura permiten operar de modo de alcanzar eficiencias de 34% o superiores.

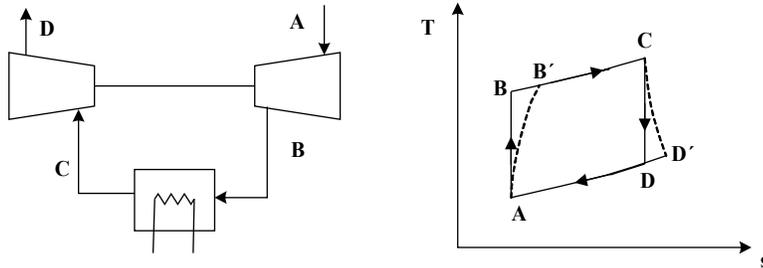
9.5. EJEMPLO 9.1

Una turbina a gas opera con una razón de compresión de 6. La temperatura de entrada al compresor es 70 °F y de entrada a la turbina de 1400 °F. Calcular:

- Eficiencia de la planta si ella opera reversiblemente. Suponer $\gamma = 1,4$
- Eficiencia de la planta si el compresor y la turbina operan adiabáticamente pero con eficiencia de 83 y 86 % , respectivamente.

Solución

Diagrama de flujo y T-s:



Datos:

$$p_B/p_A = 6 \quad T_A = 70 \text{ } ^\circ\text{F} \quad T_C = 1400 \text{ } ^\circ\text{F} \quad \gamma = 1,4$$

$$-W_{AB}^S = w \cdot (h_B - h_A) = 1 \cdot C_p \cdot (T_B - T_A)$$

$$-W_{CD}^S = w \cdot (h_D - h_C) = 1 \cdot C_p \cdot (T_D - T_C)$$

$$Q_{BC} = w \cdot (h_C - h_B) = 1 \cdot C_p \cdot (T_C - T_B)$$

Como también se sabe que:

$$\eta = \frac{(T_C - T_D) - (T_B - T_A)}{T_C - T_B} = 1 - \frac{T_D - T_A}{T_C - T_B}$$

Además:

$$\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{p_B}{p_A}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \frac{T_D}{T_C} = \left(\frac{p_D}{p_C}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left(\frac{p_A}{p_B}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{p_A}{p_B}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Luego, reemplazando valores en la ecuación anterior:

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{6}\right)^{\frac{1,4-1}{1,4}} = 1 - 0,6 = 0,4$$

Ahora como:

$$-W_{AB'} = C_p \cdot (T_{B'} - T_A)$$

$$\eta_C = \frac{T_B - T_A}{T_{B'} - T_A} \quad \eta_E = \frac{T_{D'} - T_C}{T_D - T_C}$$

Luego

$$-W_{AB'} = \frac{C_p \cdot (T_{B'} - T_A)}{\eta_C}$$

Por otro lado se tiene:

$$-W_{CD'} = C_p \cdot (T_{D'} - T_C) = C_p \cdot \eta_E \cdot (T_D - T_C)$$

$$Q_{B'C} = C_p \cdot (T_C - T_{B'})$$

Ahora como:

$$\eta = \frac{(T_C - T_{D'}) - (T_{B'} - T_A)}{T_C - T_{B'}} = \frac{\eta_E \cdot (T_C - T_D) - \frac{(T_B - T_A)}{\eta_C}}{T_C - T_{B'}}$$

Pero como se cumple:

$$T_{B'} = \frac{T_B - T_A}{\eta_C} + T_A$$

$$\eta = \frac{(T_C - T_{D'}) - (T_{B'} - T_A)}{T_C - T_{B'}} = \frac{\eta_E \cdot (T_C - T_D) - \frac{(T_B - T_A)}{\eta_C}}{T_C - \left(\frac{T_B - T_A}{\eta_C} + T_A \right)}$$

$$\eta = \frac{\eta_E \eta_C (T_C/T_A - T_D/T_A) - (T_B/T_A - 1)}{\eta_C (T_C/T_A - 1) - (T_B/T_A - 1)}$$

Como se sabe que:

$$\frac{T_B}{T_A} = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \frac{T_D}{T_A} = \frac{T_D}{T_C} \frac{T_C}{T_A} = \left(\frac{p_A}{p_B} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \cdot \frac{T_C}{T_A}$$

Entonces,

$$\eta = \frac{\eta_E \eta_C \left(\frac{T_C}{T_A} - (T_C/T_A) \cdot \left(\frac{p_A}{p_B} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) - \left(\left(\frac{p_B}{p_A} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right)}{\eta_C (T_C/T_A - 1) - \left(\left(\frac{p_B}{p_A} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right)}$$

Como

$$\eta_E = 0,86 \quad y \quad \eta_C = 0,83$$

$$\frac{T_C}{T_A} = \frac{1.400 + 460}{70 + 460} = 3,51 = \beta$$

$$\alpha = \left(\frac{p_B}{p_A} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 6^{\frac{0,4}{1,4}} = 1,67$$

Finalmente

$$\eta = \frac{0,86 \cdot 0,83 \cdot \left[3,51 - 3,51 \cdot \left(\frac{1}{1,67} \right) \right] - (1,67 - 1)}{0,86 \cdot (3,51 - 1) - (1,67 - 1)} = 0,238$$

$$\eta_E - \eta_C = 0,03$$

$$\eta_E \cdot \eta_C \cdot \left(\frac{T_C}{T_A} \right) \cdot \left[1 - \frac{1}{\alpha} \right] - (\alpha - 1) > 0$$

$$(0,03 + \eta_C) \cdot \eta_C \cdot \beta \cdot \left(\frac{1 - 1/\alpha}{\beta} \right) - (\alpha - 1) > 0$$

$$0,03 \cdot B \cdot \eta_C + \eta_C^2 \cdot B - A > 0$$

$$\eta_C^2 + 0,03 \cdot \eta_C - A/B > 0$$

$$\eta_C^2 + 0,03 \cdot \eta_C - A/B > 0$$

Si A/B=0,476, entonces:

$$\eta_C = 0,675$$

9.6. CICLOS COMBINADOS DE POTENCIA

Estos ciclos de uso más reciente que los de Ranking, tienen ventajas en cuanto a su eficiencia. En ellos se enlaza un ciclo abierto de una turbina de gas (a través de una caldera de recuperación) con un ciclo cerrado de una turbina de vapor, tal como se muestra en la figura. La parte correspondiente al ciclo de la turbina de gas se conoce como ciclo de tope (“topping cycle”). Los gases de escape de la turbina aun calientes generan vapor en la caldera de recuperación y se expande en la turbina de vapor que está acoplada a un generador de electricidad. El vapor de escape se condensa y retorna a la caldera. A esta parte del sistema se le denomina ciclo de fondo (“bottoming cycle”).

En estos ciclos el gas natural cobra especial importancia por su mayor poder calorífico y por no tener azufre y por ello ser un combustible más limpio.

Dado que los gases de combustión alimentan directamente la turbina, no se requiere ningún tipo de intercambiador de calor y la energía puede entregarse en un rango elevado de temperatura y la energía de los gases de escape se aprovecha en la caldera, minimizando las pérdidas de energía. Las ventajas de los ciclos combinados se pueden resumir en los temas siguientes:

- Mayor eficiencia térmica respecto a la correspondiente al ciclo simple.
- Aunque el costo de los equipos es mayor que en los ciclos simples, la reducción del costo de instalación (porque el equipo es modular y prefabricado) hace bajar los costos totales.
- Flexibilidad en el mantenimiento y en el abastecimiento de combustible.

- Puede operar en un rango de potencia más amplio.
- La independencia de los ciclos del sistema combinado permite operar con uno de los ciclos por separado cuando falla el otro. Obviamente, en tal caso la potencia será menor, así como la eficiencia térmica.
- La rápida capacidad para tomar carga le da flexibilidad en sistemas eléctricos interconectados.

La eficiencia de los ciclos combinados puede alcanzar valores de un 50% mayor que la de una turbina de gas. En la actualidad se puede llegar a conseguir eficiencias de 52% o superior y por ello, en algunos países los ciclos combinados ocupan un lugar importante en la generación de electricidad a gran escala, con potencias superiores a 200 MW.

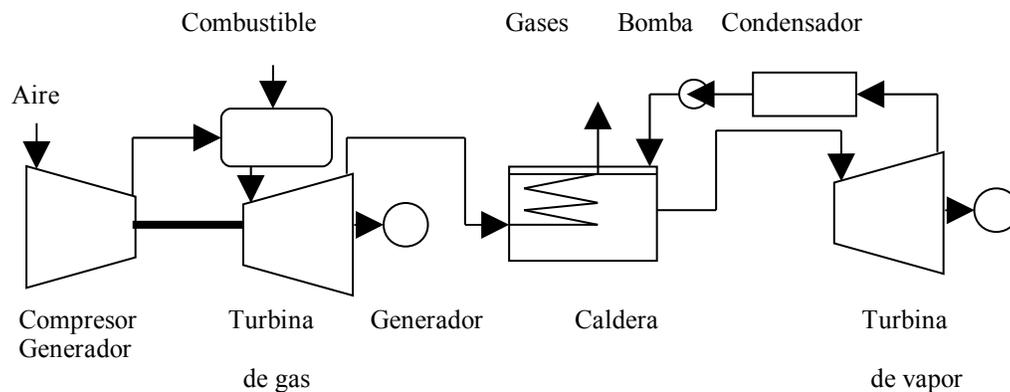


Figura 9.9. Ciclo combinado

PROBLEMAS PROPUESTOS

9.1 Un ciclo estándar de Otto tiene razón de compresión 8. Al iniciar la compresión, el aire está a 540 °F y 14 psia. Si la temperatura máxima del ciclo es 2000 °F, determinar:

- Calor absorbido por lb de aire.
- Trabajo neto por lb de aire.
- Eficiencia térmica.
- Presión máxima del ciclo.

9.2 Un motor opera en el ciclo Diesel estándar. Tiene 6 cilindros de 4 1/8 pulgadas de diámetro y 4 7/8 pulgadas de carrera. La velocidad de la máquina es de 2000 rpm. Al comienzo de la compresión el aire está a 14 psia y 80 °F. La fracción de volumen muerto es de 12,5%, calcular: a) Razón de compresión.

- Presión y temperatura del aire después de la compresión.
- Eficiencia térmica y potencia si el aire se calentó hasta 2500 °F.

9.3 Una máquina de combustión cuya razón de compresión es 15, absorbe un 40% del calor total a volumen constante y el resto a presión constante. Antes de la compresión el aire está a 160°F y 14.5 psia. La máxima presión alcanzada es de 600 psia. Al final de la expansión los gases se enfrían a volumen constante hasta la presión inicial. Calcular el trabajo realizado por libra de aire si la compresión y expansión siguen la relación $Pv^{1,35} = \text{cte}$ y $C_p = 0,2$ BTU/lb °R y $C_v = 0,2$, Para este ciclo dual, demostrar que su eficiencia es:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_c^{\gamma-1}} \cdot \left(\frac{r_p \cdot r_v^{\gamma-1}}{(r_p - 1) + \gamma \cdot (r_v - 1)} \right)$$

donde r_c es la razón de compresión adiabática, r_v es la razón de volúmenes en el proceso a presión constante y r_p es la razón de presiones en el proceso a volumen constante.

9.4 En una turbina entra aire al compresor a 15 °C y se comprime hasta una presión cinco veces mayor a la inicial, con una eficiencia de 84%. Antes de pasar a la cámara de combustión, el aire pasa por un intercambiador calor, saliendo a 615 °C. Luego pasa a la turbina donde se expande con eficiencia de 82% hasta una presión igual a la entrada al compresor. Calcular:

- Temperaturas del aire que abandona el compresor y la turbina.
- Eficiencia del ciclo y la potencia si el aire que sale de la turbina se enfría hasta 215 °C. $C_p = 0,27$ BTU/ lb °R y $C_v = 0,2$ BTU/ lb °R.

9.5 Si una máquina opera en ciclos de Otto con aire como un fluido de trabajo entre los límites temperatura de T_a (baja) y T_2 (alta), determinar la razón de compresión que producirá el máximo

trabajo por ciclo bajo estas condiciones.

9.6 Un ciclo Diesel ideal trabaja con una razón de compresión de 14. La compresión empieza con aire a 70 °F y 15 psia. La máxima temperatura del ciclo es 3540 °F. Determinar con las tablas de aire, la eficiencia térmica del ciclo, la razón de volúmenes a presión constante, r_c ; el trabajo neto realizado y la presión máxima en el ciclo.

10. CICLOS DE REFRIGERACIÓN

La refrigeración es fundamental en el tratamiento, transporte y conservación de alimentos. También se usa con mucha frecuencia en diversas industrias químicas. Por ejemplo, en la purificación de aceites lubricantes, en la separación de mezclas de vapores por condensación fraccionada, en la separación de sales por cristalización fraccionada, en la licuación de gases para su fraccionamiento (N₂ y O₂ a partir de aire) , en control de reacciones exotérmicas, en acondicionamiento de aire, etc.

El propósito de la refrigeración es producir y mantener temperaturas. Para lograrlo, se debe absorber calor Q_2 del sistema a enfriar hasta alcanzar la temperatura de refrigeración T_2 y cederlo al medio ambiente en forma continua, consumiendo energía desde el exterior. Esto significa que es necesario disponer de un sistema que opere en ciclos inversos a los ciclos de potencia.

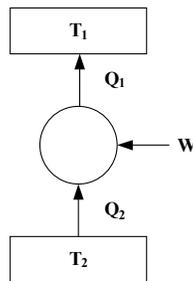


Figura 10.1. Ciclo de refrigeración

En los ciclos de refrigeración se debe especificar las siguientes características:

- 1) Niveles de temperatura de refrigeración T_2 y del medioambiente.
- 2) Capacidad de refrigeración Q_2 , definida por el flujo de calor a absorber. Se expresa en la practica en toneladas de refrigeración, unidad equivalente al calor que se debe extraer para congelar 1 tonelada americana de agua a 0°C en 24 horas (Δh_f (BTU/lb) · 2.000 lb/24 h):

$$1 \text{ ton. refrig} = 200 \text{ (BTU/min)} = 50.4 \text{ (Kcal/min)} = 4.71 \text{ (hp)}$$

- 3) Eficacia del ciclo, definida como la razón entre el calor absorbido Q_2 y la energía recibida desde el exterior, W .

$$\epsilon = \frac{Q_2}{W}$$

Por tratarse de un ciclo,

$$\Delta U = Q_2 + W - Q_1 = 0$$

Así,

$$W = Q_1 - Q_2$$

y

$$\epsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

10.1. TIPOS DE CICLOS

Existen dos tipos de ciclos que se emplean en refrigeración: por compresión y por absorción. En ambos, las bajas temperaturas se producen por expansión a través de una válvula isentrópica y la absorción de calor va acompañada de la evaporación de un fluido a la temperatura de refrigeración. Se diferencian en la forma de energía que consumen. En el ciclo por compresión, el vapor que sale del refrigerador se comprime a expensas de trabajo mecánico. En cambio, en el ciclo por absorción se reemplaza la compresión directa por un proceso mixto de absorción de los vapores en una solución concentrada a una presión más alta. Este proceso consume energía térmica (de menor costo que la energía mecánica) proveniente de un vapor de escape o de quemar un combustible.

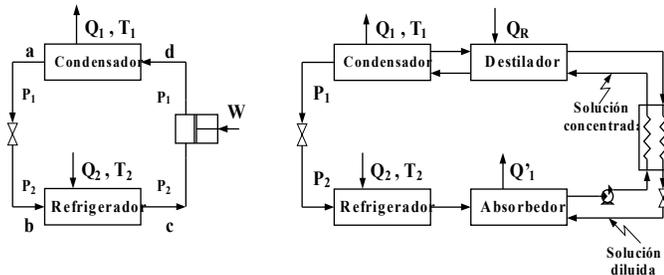


Figura 10.2. Esquema de refrigeración por compresión y por absorción

10.2. REFRIGERACIÓN POR COMPRESIÓN

Para el análisis de estos ciclos se usa como patrón de referencia el ciclo inverso de Carnot. En el, se absorbe calor Q_2 a T_2 , se comprime isentrópicamente hasta vapor saturado a T_1 , se entrega calor a T_1 por condensación y finalmente se expande isentrópicamente el líquido hasta T_2 (Figura 10.3). La eficacia de este ciclo es la máxima de un ciclo reversible que opere entre T_1 y T_2 y es independiente del fluido refrigerante usado.

En la práctica este ciclo no puede conseguirse pues la expansión y compresión de mezclas líquido-vapor no se aproximan a procesos reversibles y si se tratara de comprimir vapor saturado, la

entrega de calor no podría hacerse a temperatura T_1 constante.

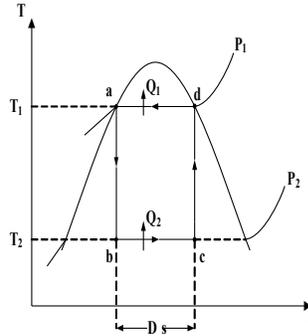


Figura 10.3. T-s de refrigeración por compresión de Carnot

En el ciclo real, el líquido refrigerante a la presión alta P_1 se expande a través de una válvula hacia el evaporador que opera a P_2, T_2 . Allí absorbe calor desde el cuerpo a enfriar, vaporizándose totalmente. Los vapores se comprimen hasta P_1 y se condensan a P_1, T_1 cediendo calor en el condensador. T_2 es fija y corresponde a la del cuerpo que se está refrigerando, en cambio T_1 depende de P_1 que es característica de cada medio refrigerante que se use en el condensador (agua o aire por lo general).

Otra diferencia que presenta el ciclo real con el de Carnot es que no se produce trabajo útil en la expansión, aunque el equipo es más barato y los costos de manutención son menores.

Aquí:

$$Q_2 = H_c - H_b = T_2(s_c - s_b) = T_2 \cdot \Delta s_2$$

$$Q_1 = H_d - H_a = \int_a^d T ds = T_{m1}(S_d - S_a) = T_{m1} \Delta S_1$$

$$W_{neto} = Q_1 - Q_2 = (H_d - H_c) + (H_b - H_a) = H_d - H_c$$

Pues: $H_b = H_a$, Así:

$$\epsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2 \Delta s_2}{T_{m1} \Delta s_1 - T_2 \Delta s_2} = \frac{H_c - H_b}{H_d - H_c}$$

De la definición de la eficacia, se observa que ella puede mejorarse aumentando Q_2 (no T_2 ya que es fija) o disminuyendo $Q_1 - Q_2 = W$. Para aumentar Q_2 puede sub-enfriarse el líquido que sale del condensador, con lo cual también crece Q_1 pero la diferencia no varía.

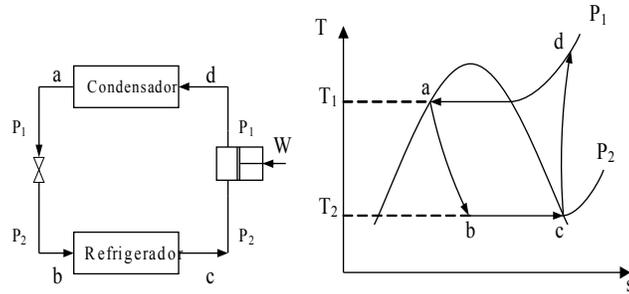


Figura 10.4. Representación del ciclo real de refrigeración

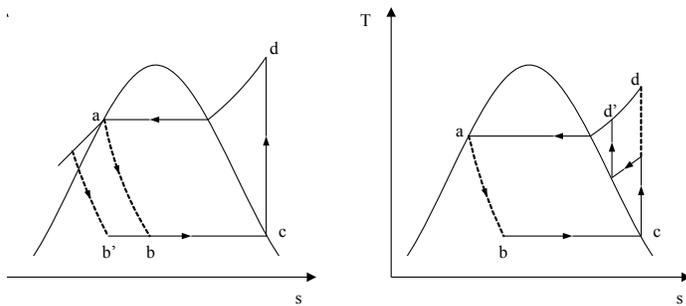


Figura 10.5. Mejoramamiento de eficacia de refrigeración por compresión

El trabajo puede disminuirse haciendo la compresión en varias etapas con enfriamiento intermedio, con lo cual decrece Q_1 . Usualmente la compresión multietapa va combinada con expansiones en varias etapas. Ella es necesaria también cuando las razones de presiones son muy altas, minimizando los problemas de lubricación y aumentando la eficiencia volumétrica. Un posible esquema de ciclo de refrigeración con compresión en varias etapas es el que se indica en la figura 10.6.

$$Q_2 = H_a - H_h = H_a - H_g$$

$$Q_1 = H_d - H_e = H_d - H_f \tag{10.10}$$

$$-W = (H_b - H_a) + (H_d - H_c) \tag{10.11}$$

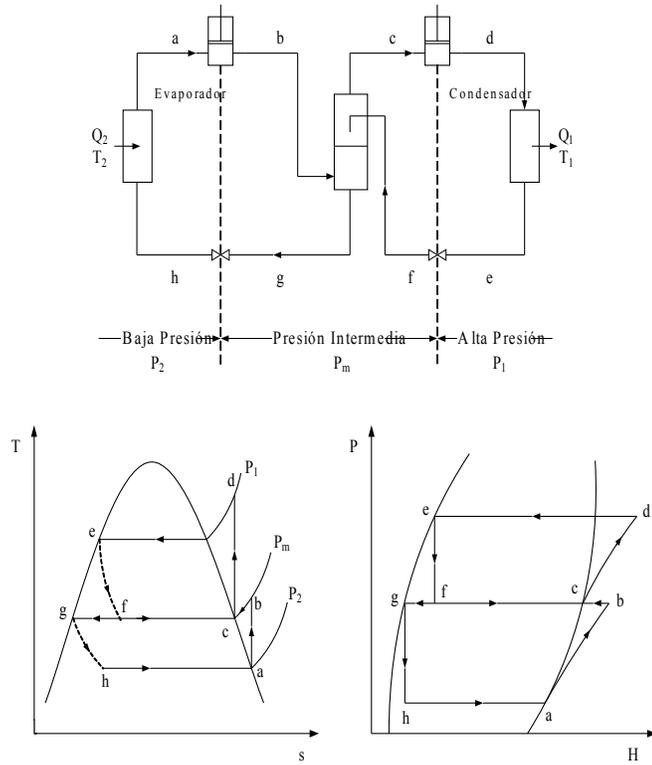


Figura 10.6. Diagrama T-s y P-H en el ciclo de refrigeración por compresión en dos etapas

En el separador

$$H_b + H_f = H_c + H_g \quad 10.12.$$

$$W = Q_1 - Q_2 = (H_d - H_f) - (H_a - H_g) \quad 10.13.$$

$$\epsilon = \frac{(H_a - H_g)}{(H_b - H_a) + (H_d - H_c)} \quad 10.14.$$

Cuando se requiere más de un evaporador operado a distintas temperaturas, la compresión se debe hacer en varias etapas. Para este caso se dan dos posibles esquemas de plantas. Sin embargo hay muchos casos que un mismo compresor (de una o más etapas) sirve a dos o más evaporadores que trabajan a temperaturas diferentes.

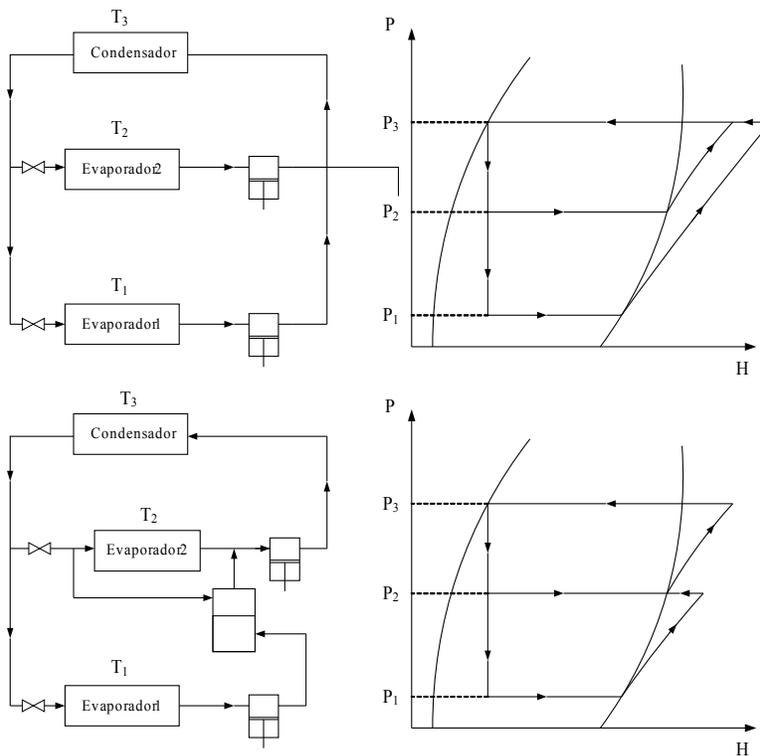


Figura 10.7. Plantas de refrigeración con dos evaporadores

10.2.1. Selección del Refrigerante

En los ciclos reales la eficacia depende de la naturaleza del fluido usado pero la elección del refrigerante no solo debe basarse en la eficacia sino en otros factores:

- 1) El intervalo de presiones debe ser pequeño para reducir el trabajo de compresión. Además, la presión en el condensador conviene que no sea muy alta para evitar excesivos costos de equipos y operación. La presión en el refrigerador no debe ser menor que la atmosférica para evitar eventuales entradas de aire al equipo.
- 2) El calor de vaporización debe ser grande para absorber mayor cantidad de calor con flujo de refrigerante bajo.
- 3) El punto crítico debe ser mayor que la temperatura del condensador para que el refrigerante comprimido este próximo a la región de dos fases. Se consigue con ello más altas velocidades de transferencia de calor con razonables áreas de transferencia y diferencias de temperatura.

4) Debe ser de bajo costo, estable, inerte, no tóxico, no debe congelar a las temperaturas más bajas de operación.

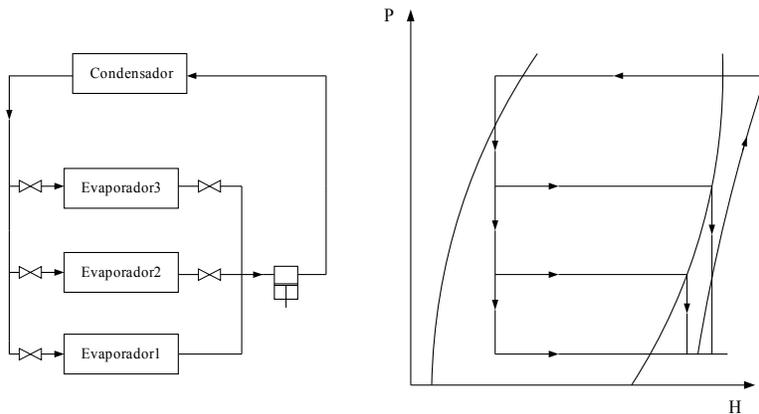


Figura 10.8. Plantas de refrigeración con tres evaporadores

Tabla 10.1 Propiedades de Algunos Refrigerantes

Refrigerante	T _c , °F	Punto Tripl e °F	Presión Evaporador psia	Presión Condensador Psia	Capacidad Compresor ft ³ /ton min	Eficiencia	Rendimiento Respecto al Ciclo de Carnot	Potencia Teórica hp/ton
Cualquier fluido en el ciclo de Carnot	-	-	-	-	-	5,74	100	0,832
CO ₂	87,8	-69,9	333,8	1036	-	2,56	44,7	1,865
NH ₃	271,2	-108	34,28	169,2	3,44	4,85	84,5	0,986
C ₃ H ₈	206,1	-	41,9	155,6	-	4,88	85,0	0,980
SO ₂	314,8	-98,9	11,81	66,5	9,08	4,74	82,5	1,008
CH ₃ Cl	289,6	-144	21,45	94,7	6,09	4,67	81,7	1,021
C ₂ H ₅ Cl	369,0	-	-	-	-	5,32	92,7	0,900
Cloruro de metileno	421,0	-142	1,17	10,6	74,5	4,90	85,0	0,978
Eter etílico	381,0	-	-	-	-	4,86	84,6	0,984
Dicloroetileno	-	-	-	-	-	5,14	89,4	0,930
Tricloroetileno	-	-	-	-	-	5,09	88,5	0,940
Dicloro difluor metano (Freón 12)	232,7	-252	46,51	107,9	5,82	4,72	82,3	1,010
Tricloro monofluor metano (Freón 12)	388,4	-168	2,93	18,28	36,3	5,14	89,4	0,920
Tricloro trifluor etano (Freón 13)	417,4	-31	0,98	7,36	100,8	4,79	83,4	0,990

Según estas condiciones, el número de posibles refrigerantes se reduce a unos pocos. Entre ellos se tiene al amoniaco, dióxido de azufre, cloruro de metilo, etano, propano, butano, hidrocarburo alifáticos cloro fluorados, tal como el dicloro difluor metano o Freón 12.

La Tabla 10.1 permite hacer comparaciones para un caso dado. Por ejemplo, el bajo rendimiento del CO₂ se explica por la proximidad de su punto crítico a la temperatura de condensación, lo que hace inadecuado su empleo a pesar de ser un refrigerante barato, no tóxico y que requiere menor volumen de compresor. El amoniaco es muy conveniente por su rendimiento y por su escaso volumen de compresor necesario aunque a veces se excluye por su poder irritante. El propano es análogo al amoniaco pero combustible. El freón es el más conveniente, aunque su costo es el más alto. El agua tiene excelentes propiedades excepto por su punto de congelación tan alto y el elevado volumen de compresor requerido.

10.3. REFRIGERACIÓN POR ABSORCIÓN

La eficacia de este tipo de ciclo definida como la razón entre calor absorbido en el refrigerador y el calor consumido desde el exterior, puede compararse con la de un ciclo reversible que sirva de estándar.

Sea un refrigerador que opera a T₂ absorbiendo Q₂ cuando el ambiente está a T₁. El trabajo mínimo requerido es:

$$W = \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2 \quad 10.15.$$

Si se dispone de una fuente a T_r, el calor necesario para obtener el trabajo máximo W está dado. Así, la eficacia del ciclo reversible patrón es:

$$\frac{Q_2}{Q_r} = \left(\frac{T_r - T_1}{T_r} \right) \cdot \left(\frac{T_2}{T_1 - T_2} \right) \quad 10.16.$$

por la eficiencia de una máquina térmica de Carnot:

$$Q_r = \frac{T_r}{T_r - T_1} W \quad 10.17.$$

Luego, el calor requerido a T_r para obtener una capacidad de refrigeración Q₂ es:

$$Q_r = Q_2 \frac{T_r}{T_r - 1} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_2} \quad 10.18.$$

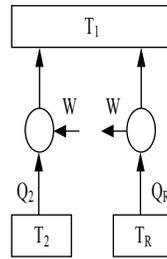


Figura 10.9. Esquema de refrigeración por absorción

En el ciclo real el calor Q_r se absorbe en una columna de destilación, produciéndose vapores del fluido refrigerante casi puro, a la presión P_1 alta. Estos vapores se condensan a la temperatura alta T_1 y luego se expanden isentálpicamente para bajar su temperatura y presión. La mezcla líquido-vapor pasa al refrigerador, absorbiendo calor Q_2 , a T_2 , con la consiguiente evaporación. Los vapores se absorben en una solución diluida proveniente de la columna de destilación, despreciando el calor de disolución Q'_1 . La solución concentrada a la presión baja P_2 se comprime hasta P_1 y se alimenta a la columna de destilación, completándose el ciclo.

El refrigerante más usado en este procedimiento es el NH_3 y el solvente una solución acuosa del mismo. También puede usarse difenilo en benceno o soluciones de bromuro de litio en agua.

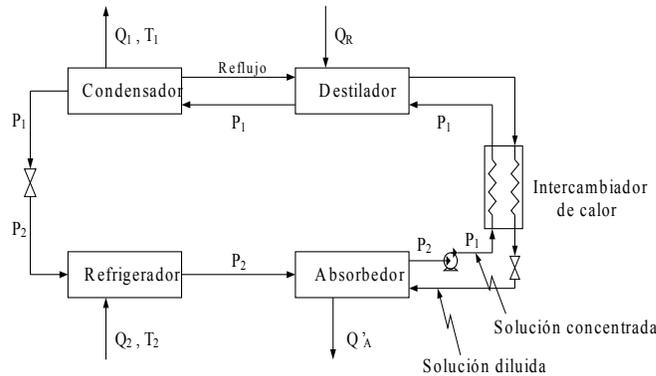


Figura 10.10. Ciclo de refrigeración por absorción

El sistema de refrigeración por absorción es más complejo que el de compresión, razón por la que no es muy usado en la práctica. Sin embargo, en la actualidad se ha visto un renovado interés por el sistema de absorción.

En el diagrama de flujo de la Figura 10.10, amoniaco líquido desde el acumulador se expande en una válvula donde se vaporiza parcialmente y luego pasa al refrigerador. Los vapores allí producidos van al absorbedor que contiene solución diluida de NH_3 . Para facilitar la absorción se usa un sistema de refrigeración auxiliar con agua. La solución concentrada desde el absorbedor

pasa por una bomba para elevar su presión y luego por un intercambiador de calor en contracorriente con la solución diluida y caliente que sale de la columna de destilación. Finalmente, la solución concentrada llega a la columna de destilación donde destila el vapor de NH_3 que va al condensador. La solución diluida antes de entrar al absorbedor pasa por una válvula reductora de presión.

La solución concentrada alimenta a la columna de agotamiento que puede ser de relleno o de platos de burbujeo. Allí se recibe calor desde el exterior produciéndose vapores de amoníaco casi puros en la parte superior de la torre. Los vapores se condensan y parte del condensador vuelve como reflujo, el resto va al acumulador. El destilador debe operar a una presión suficientemente alta para producir la condensación a la temperatura del agua usada para refrigerar en el condensador.

10.3.1. Ecuaciones de Diseño

Comprenden balances de materia y energía del ciclo completo y de cada una de sus partes:

Balance de energía total

$$W_s + Q_s + Q_2 = Q_1 + Q_a \quad 10.19.$$

Destilador

$$m_5 + m_9 = m_8 + m_6 \quad 10.20.$$

$$m_5 h_5 + m_9 h_9 + Q_s = m_8 h_8 + m_6 h_6 \quad 10.21.$$

Absorbedor

$$m_7 + m_2 = m_3 \quad 10.22.$$

$$m_7 h_7 + m_2 h_2 = m_3 h_3 + Q_a \quad 10.23.$$

Refrigerador

$$m_1 = m_2 \quad 10.24.$$

$$m_1 h_1 + Q_2 = m_2 h_2 \quad 10.25.$$

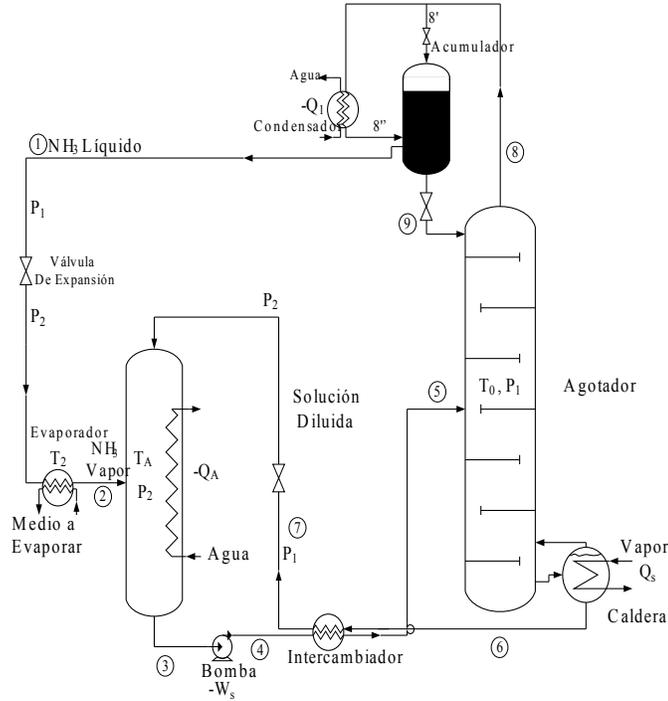


Figura 10.11. Planta de refrigeración por absorción

Intercambiador

$$m_4 = m_5 \quad m_6 = m_7 \quad 10.26.$$

$$m_4 h_4 + m_6 h_6 = m_5 h_5 + m_7 h_7 \quad 10.27.$$

Acumulador. Si no se considera el flujo 8'

$$m_8 = m_9 + m_1 \quad 10.28.$$

$$m_8 h_8 = m_9 h_9 + m_1 h_1 \quad 10.29.$$

Condensador Si no se considera el flujo 8'

$$m_8 = m''_8 \quad 10.30.$$

$$m_8 h_8 = Q_1 + m''_8 h''_8 \quad 10.31.$$

De esta gran cantidad de variables y ecuaciones se conoce generalmente: Q_2 , T_2 , p_2 , T_1 , p_1 , T_a , T_d , $r = m_9/m_8$ y otros datos que dependen del problema a resolver. En cualquier caso conviene construir una tabla con los datos para cada corriente e ir llenándola a medida que se van resolviendo las ecuaciones mencionadas.

Como se trata de mezclas de diferentes concentraciones, para hacer los balances debe disponerse de cartas de entalpía-concentración. Las entalpías se basan en 1 lb de solución, usando como estados de referencia NH_3 líquido saturado a -40°F y agua líquida saturada a 32°F . En estos diagramas hay un grupo de curvas de presión y temperatura para líquido saturado. Otro grupo de curvas auxiliares permiten obtener relaciones de equilibrio líquido-vapor (líneas de enlace) y un último grupo que representa mezclas gaseosas saturadas. Condiciones de equilibrio líquido-vapor se pueden establecer seleccionando puntos de igual presión (y temperatura) en las curvas de líquido saturado y en las de vapor saturado.

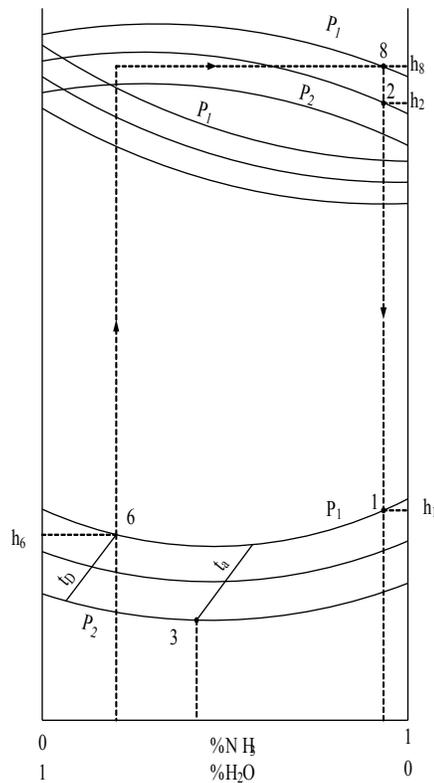


Figura 10.12. Diagrama entalpía-concentración usado en refrigeración por absorción

Del diagrama:

Punto 1: Líquido saturado a P_1 , alta concentración.

Punto 2: Vapor saturado a P_2 , alta concentración.

Punto 3: Solución concentrada a P_2 , T_a .

Punto 6: Solución diluida a P_1 , T_d .

Punto 8: Vapor saturado a P_1 , T_d , alta concentración.

No aparecen en el diagrama:

Punto 4: Solución comprimida a P_1 , T_4 .

$$h_4 = h_3 + \bar{v} \Delta p$$

Punto 5: Solución comprimida y recalentada a P_1 , T_5 .

$$h_5 = h_4 + \bar{C}_p \Delta T$$

Punto 7: Solución diluida sub-enfriada a P_1 , T_7 .

$$h_7 = h_6 - \bar{C}_p \Delta T$$

10.3.2. Selección del Refrigerante

Un buen refrigerante por absorción debe tener las siguientes características:

- 1) Alta solubilidad mutua y fácil de separar el soluto del solvente por un cambio de presión.
- 2) Rango de presiones razonable para operar entre los dos niveles de temperatura.
- 3) Estable, no tóxico y de bajo costo.

En la práctica, el sistema más usado es amoníaco-aire, pero en ciertos casos puede emplearse difenilo-benceno y LiCl-agua.

10.3.3. Ventajas de la Refrigeración por Absorción

- a) Costos de instalación, manutención y reparación bajos porque no hay muchas partes móviles por lo que no hay problemas de lubricación.
- b) Costos de energía de calefacción bajos; costos de agua de refrigeración bajos pues hay reciclaje; costos de energía eléctrica bajos ya que solo se consume en los quemadores, bombas, ventilador de la torre de enfriamiento. Es del 10 al 20% del consumo total de energía del proceso.
- c) La operación es de fácil control por lo que la automatización es simple. Ello se debe a que la capacidad de refrigeración y requerimientos energéticos son aproximadamente proporcionales. Menor consumo de combustible reduce la capacidad.
- d) La operación es flexible. Es posible sobrecargar hasta en un 15% la capacidad instalada, así como las temperaturas de evaporación y condensación de diseño sin producir problemas.

10.4. EJEMPLO 10.1

En una planta de refrigeración que usa amoníaco (ver figura) se tienen dos cámaras E-1 y E-2, con 30 y 10 toneladas de refrigeración, respectivamente. El condensador opera a 50 °F con 900 lb/min de agua de refrigeración que sufre un cambio de 10 °F. Calcular:

- Temperatura de la cámara E-1 para una potencia total mínima.
- hp de potencia de cada compresor.

Solución:

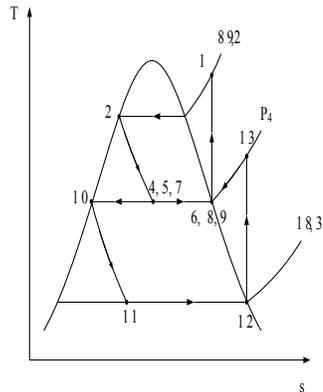
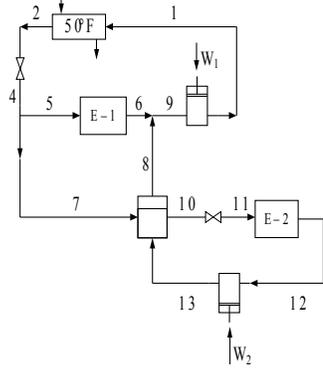


Figura 10.13. Diagrama T-s de la planta de refrigeración por compresión

En las corrientes se tiene:

- Líquido saturado a 50 °F: $h_2 = 97,9$ $P_2 = 89,2$
- 4), 5), 7) mezcla de líquido-vapor a P_4 , $h_4 = h_5 = h_7 = 97,9$
- 6), 8), 9) vapor saturado a P_4
- 10) líquido saturado a P_4
- 11) mezcla líquido-vapor a -20 °F, $P_{11} = 18,3$
- 12) vapor saturado a -20 °F, $h_{12} = 605$, $s_{12} = 1,3774$

Luego utilizando lo anterior se puede plantear el balance de energía para el condensador:

$$Q_{cond} = w_A \cdot C_p \cdot \Delta T = 900 \cdot 1 \cdot 10 = 9000 \text{ (BTU/min)}$$

$$w_1 \cdot (h_1 - 97,9) = 9000$$

Por otra parte:

$$Q_{E-1} = w_5 \cdot (h_6 - h_5) = 30 \cdot 200 = 6000 \text{ BTU/min}$$

$$Q_{E-2} = w_{10} \cdot (h_{12} - h_{11}) = 10 \cdot 200 = 2000 \text{ BTU/min}$$

Entonces:

$$w_5 \cdot (h_6 - 97,9) = 6000$$

$$w_{10} \cdot (605 - h_{11}) = 2000$$

En el mezclador:

$$w_7 + w_{13} = w_8 + w_{10} \quad w_{10} = w_{13} \quad w_7 = w_8$$

$$97,9 \cdot w_7 + w_{13} \cdot h_{13} = w_7 \cdot h_8 + w_{10} \cdot h_{10}$$

$$w_7 \cdot (97,9 - h_8) = w_{10} \cdot (h_{10} - h_{13})$$

$$w_1 = w_5 + w_7$$

Ahora iterando con:

$$P_4 \approx (89,2 \cdot 18,3)^{1/2} \cdot (w_{10}/w_1)^{1/2}$$

$$w_{10}/w_1 \approx 1/2 \quad P_4 = 29 \text{ psia}$$

Con:

$$P_4 = 29 \quad h_4 = 97,9 \quad h_6 = h_8 = h_9 = 611,1 \text{ (vap. sat 29 psia)}$$

$$s_6 \text{ (vap sat)} = 1,3393$$

$$h_{10} \text{ (liq sat a 29 psia)} = 40,7 = h_{11}$$

90		85		89,2	
S	h	s	h	s	h
1,3347	674,7	1,3422	675,4	1,3359	674,8
1,3444	680,5	1,3519	681,2	1,3456	680,6

Entonces $s = 1,3393$ y $h = 676,8$

$$w_1 = 9000 / (676,8 - 97,9) = 15,5467 \text{ lb/min}$$

Vapor sobrecalentado a 29 psia, $s_{13} = s_{12} = 1,3774$ (vap sat a 18,3 psia)

s	1,3662	1,3777	1,3774
h	623,8	629,4	629,3 = h_{13}

$$w_5 = 6000 / (611,1 - 97,9) = 11,6913 \text{ lb/min}$$

$$w_{10} = 2000 / (605 - 40,7) = 3,5442 \text{ lb/min}$$

$$w_7 = \frac{3,5442 \cdot (40,7 - 629,3)}{(97,9 - 611,1)} = 4,0649 \text{ lb/min}$$

$$w_1 = 11,6913 + 4,0649 = 15,7562$$

Luego la potencia es:

$$W_2 = 3,5442 \cdot (629,3 - 605) = 86,12 \frac{\text{lb} \cdot \text{BTU}}{\text{min} \cdot \text{lb}} \cdot \frac{1 \text{ hp} \cdot \text{h}}{2544,48 \text{ BTU}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} = 2,03 \text{ hp}$$

Como $h_1 = 676,8 \text{ BTU/min}$

$$W_1 = 15,7562 \cdot (676,8 - 611,1) = 1035,18 \frac{\text{lb} \cdot \text{BTU}}{\text{min} \cdot \text{lb}} \cdot \frac{1 \text{ hp} \cdot \text{h}}{2544,48 \text{ BTU}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} = 24,41 \text{ hp}$$

Entonces:

$$W = 2,03 + 24,41 = 26,44 \text{ hp}$$

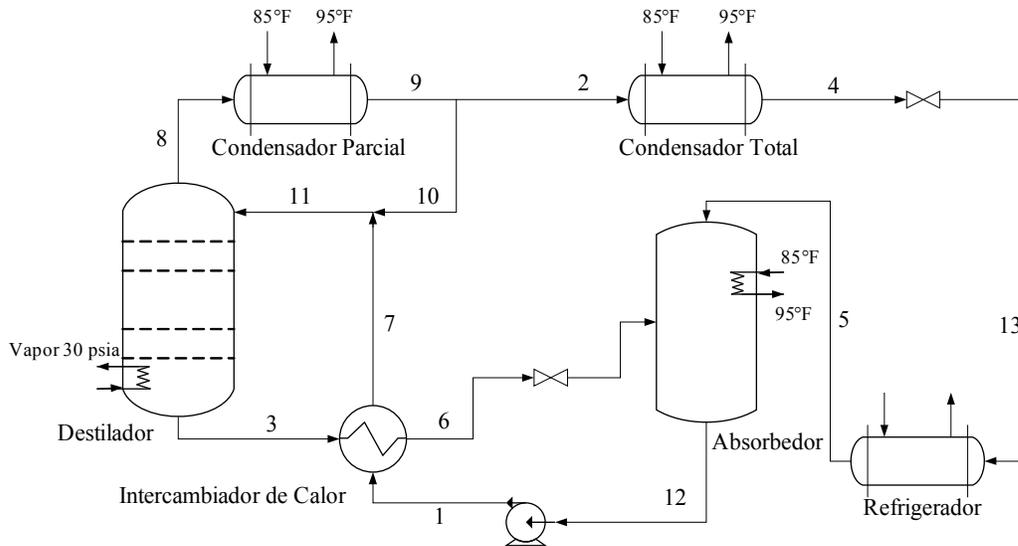
10.5. EJEMPLO 10.2

En el sistema de refrigeración de la figura se obtuvieron los siguientes datos durante una corrida de prueba:

Flujo	1	3	4	5	6	8	9
P (psia)	-	-	-	40	-	190	-
T (°F)	95	220	90	20	115	220	110

El medio refrigerante es una mezcla amoniaco-agua y el flujo de refrigerante en el refrigerador es 160 lb/h. Calcular:

- Capacidad del refrigerador, en toneladas de refrigeración.
- Flujo de vapor de calefacción de 30 psia, en lb/h
- Flujo de agua en el absorbedor, en lb/h.
- Flujo de agua en el condensador parcial.
- Eficacia del ciclo.



Solución

Flujo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
P	40	190	190	190	40	190	190	190	190	190	190	40	40
T	95	150	220	90	20	-	-	220	110	110	-	95,4	-
Calidad	L com	Vsat	S dil	L sat	Vsat	L sube	L com	V sat	L v	L sat	Líqu	S conc	L v
x %	40	100	34	100	100	34	40	86	-	81	-	40	100
h	-10	650	135	70	650	30,9	85	800	237,4	90	86	-9,6	70
w	1760	160	1600	160	160	1600	1760	608	608	448	220/8	1760	160

Del diagrama:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= 40 \% & h_1 &= -10 \text{ (BTU/lb)} \\
 x_3 &= 34 \% & h_3 &= 135 \text{ (BTU/lb)} \\
 x_8 &= 86 \% & h_8 &= 800 \text{ (BTU/lb)} \\
 x_{10} &= 81 \% & h_{10} &= 90 \text{ (BTU/lb)} \\
 x_2 &= 100 \% & h_2 &= 650 \text{ (BTU/lb)}
 \end{aligned}$$

En 4, liquido subenfriado:

$$h_4 - h_{is(2)} = C_p (T_4 - T_2)$$

Pero: $h_{is(2)} = h_{10}$

$$h_4 = 90 + 1 \cdot (90 - 110) = 70 \text{ (BTU/lb)}$$

Balace de masa y de energía en el punto de mezcla:

$$m_7 + m_{10} = m_{11}$$

NH₃:

$$m_7 \cdot 0,4 + m_{10} \cdot 0,81 = m_{11} \cdot x_{11}$$

$$m_7 \cdot h_7 + m_{10} \cdot 90 = m_{11} \cdot h_{11}$$

$$h_7 = h_{12} + C_p (T_7 - T_{12}) = h_{12} + (190 - T_{12})$$

$$-\dot{W}_B = w_1 (h_{12} - h_1) = w_1 \bar{v}_1 \Delta P$$

$$\bar{v}_1 \approx \frac{1}{62,4} = 0,016$$

$$h_{12} = -10 + 0,016 \cdot (190 - 40) \cdot 0,185 = -9,6$$

$$h_{12} - h_1 = C_p (T_{12} - T_1) = -9,6 - (-10) = 0,4$$

$$T_{12} = 95 + 0,4 = 95,4 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$h_7 = -9,6 + (190 - 95,4) = 85$$

Balance de masa y energía en punto de separación:

$$m_8 = m_9 = m_2 + m_{10}$$

$$m_8 \cdot 0,86 = m_2 \cdot 100 + m_{10} \cdot 0,81$$

$$m_2 = 160$$

$$m_8 = 160 + m_{10}$$

Entonces,

$$(160 + m_{10}) \cdot 0,86 = 160 \cdot 100 + m_{10} \cdot 0,81$$

$$m_{10} = 448 \text{ (lb/h)}$$

$$m_8 = m_9 = 608 \text{ (lb/h)}$$

$$m_8 h_9 = m_2 h_2 + m_{10} \cdot h_{10}$$

Finalmente se obtiene

$$h_9 = \frac{160 \cdot 650 + 448 \cdot 90}{608} = 237,4$$

Punto de mezcla:

$$m_7 + 448 = m_{11}$$

$$0,4 \cdot m_7 + 0,81 \cdot 448 = m_{11} \cdot x_{11}$$

$$85 \cdot m_7 + 90 \cdot 448 = m_{11} \cdot h_{11}$$

Balance de masa y energía en el destilador:

$$m_{11} = m_3 + m_8 = m_3 + 608 = m_7 + 448$$

NH₃:

$$m_{11} \cdot x_{11} = m_3 \cdot 0,34 + 608 \cdot 0,86 = 0,4 \cdot m_7 + 362,88$$

$$m_7 = m_3 + 160$$

$$0,4 \cdot m_7 = 0,34 \cdot m_3 + 160$$

$$0,6 \cdot m_7 = 0,66 \cdot m_3$$

$$m_7 = 1,1 \cdot m_3 = m_3 + 160$$

$$m_3 = 1600 \quad m_7 = 1760 \quad m_{11} = 2208 \quad h_{11} = 86$$

$$\dot{Q}_D = m_8 h_8 + m_3 h_3 - m_{11} h_{11}$$

$$\dot{Q}_D = 608 \cdot 800 + 1600 \cdot 135 - 2208 \cdot 86$$

$$\dot{Q}_D = 512.512 \text{ (BTU/h)}$$

Pero:

$$\dot{Q}_D = w_v \Delta h_v$$

Luego

$$w_v = \frac{512.512}{945,3} = 542,2 \text{ (lb/h)}$$

$$\dot{Q}_R = 160 \cdot (650 - 70) = 92.800 \text{ (BTU/h)} = 1.546,7 \text{ (BTU/min)} = 7,7 \text{ ton refrigeración}$$

Balance de Energía en el Intercambiador de Calor

$$m_3 (h_3 - h_6) = m_1 (h_7 - h_{12})$$

$$1.600(135 - h_6) = 1760(85 - (-9,6))$$

$$135 - h_6 = 93,5 + 10,6$$

$$h_6 = 30,9$$

Además

$$h_3 - h_6 = C_p (T_3 - T_6)$$

$$T_6 = 220 - (135 - 30,9) = 115,9 \text{ °F}$$

Balance de energía en el absorbedor:

$$m_6 h_6 + m_5 h_5 = m_1 h_1 + \dot{Q}_A$$

$$\dot{Q}_A = 1.600 \cdot 30,9 + 160 \cdot 650 - (-10) \cdot 1.760 = 171.040 \text{ (BTU/h)}$$

$$w_A = \frac{171.040}{1 \cdot 10} = 17.104 \text{ (lb H}_2\text{O/h)}$$

Balance de energía en el condensador parcial:

$$\dot{Q}_{cp} = m_8 (h_8 - h_9) = 608 \cdot (800 - 237) = 332.304 \text{ (BTU/h)}$$

$$w_{cp} = \frac{342.304}{10} = 34.230,4 \text{ (lb H}_2\text{O/h)}$$

Balance de energía en le condensador total

$$\dot{Q}_C = m_2(h_2 - h_4) = 160(650 - 70) = 92.800 \text{ (BTU/h)}$$

$$w_C = \frac{92.800}{10} = 9.280 \text{ (lb H}_2\text{O/h)}$$

Eficacia

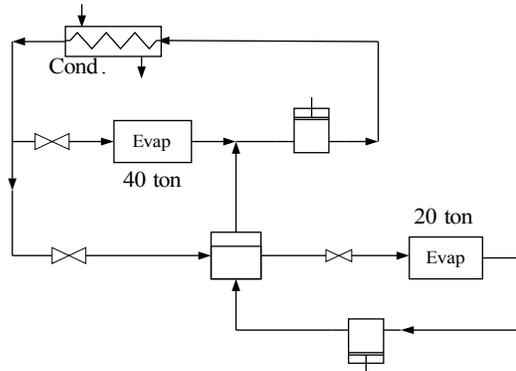
$$\varepsilon = \frac{92.800}{512.512} = \frac{\dot{Q}_R}{\dot{Q}_D} = 18 \%$$

PROBLEMAS PROPUESTOS

10.1 Se necesita especificar una planta de refrigeración por compresión para una fabrica de helados que produce 2.000 lb/día. Las materias primas llegan a la planta a 40 °F. LA temperatura de congelamiento es de 27 °F pero el producto debe enfriarse hasta 0 °F para su almacenamiento. Como la congelación debe ser rápida, la fuente de refrigeración necesita de una temperatura de – 20 °F. Se dispone de agua a 50 °F en la red de abastecimiento y NH₃ y freón como fluido refrigerante. Determinar:

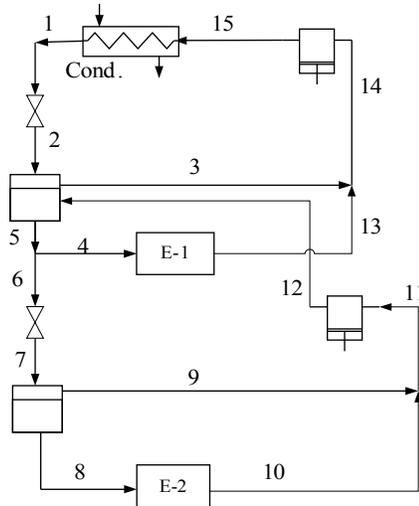
- Niveles de temperatura y presión.
- Capacidad de la planta, en BTU/hr.
- Potencia mínima de compresión.
- Eficacia del ciclo teórico y del real.
- Flujo del fluido refrigerante.
- Cuál de los dos fluidos refrigerantes es más conveniente.

10.2 En una planta de refrigeración con NH₃, un evaporador debe proporcionar 20 ton de refrigeración a –30 °F y otro evaporador 40 ton a 10 °F. La temperatura del condensador es de 90 °F. La compresión es de 2 etapas. Calcular la potencia consumida y el flujo de NH₃ utilizado.



10.3 En la planta de la figura se dispone de los siguientes datos: Condensador que opera a 70°F, usando agua que entra a 50 °F y sale a 60 °F. Evaporador E-1 (20 °F y 20 ton de refrigeración), Evaporador E-2 (-20 °F y 20 ton). Calcular:

- Flujo de NH₃ en cada compresor.
- Potencia consumida si los compresores son isentrópicos.
- Eficacia del ciclo.
- Consumo de agua en el condensador.



10.4 Un sistema de refrigeración usa NH_3 como medio refrigerante y opera dos evaporadores, uno a 40°F , con capacidad de 50 ton y el otro a -27.3°F y 20 ton. La mezcla de vapores de salida de ambos evaporadores se lleva a un compresor de dos etapas, con enfriamiento intermedio hasta 80°F y eficiencia de compresión de 90%. La presión de descarga es de 240 psia. Determinar la potencia mínima de compresión en hp y la eficiencia del ciclo.

10.5 Un ciclo de refrigeración se va a usar como sistema de calefacción sacando calor desde la región de baja temperatura y entregándolo a aquella de mayor temperatura. Con este ciclo se desea calentar $600\text{ ft}^3/\text{min}$ de aire, desde 40°F y atm hasta 85°F . La temperatura del evaporador va a ser de 25°F y la presión en el condensador de 300 psia. Calcular:

- Flujo de refrigerante (en $\text{lb NH}_3/\text{min}$).
- Potencia consumida (en hp) si la eficiencia es de 80%.
- Eficacia del ciclo.
- Costos de calefacción si el costo de energía es de 1,5/ KWh.
- Costo de calefacción si se usara directamente una resistencia eléctrica.

10.6 En el sistema de refrigeración por absorción de la figura se obtuvo los siguientes datos:

Corriente	1	2	5	7	9	12	13
P (psia)	-	-	-	200	-	50	-
T ($^\circ\text{F}$)	80,6	240	140	240	112,6	21,7	96,4

Como medio de refrigeración se usa vapor saturado a 30 psia; el agua de refrigeración usada en cada equipo entra a 85°F y sale a 95°F . El fluido refrigerante es amoníaco en agua. Para una capacidad de 10 ton de refrigeración. Calcular:

- Flujo de refrigerante que circula por el refrigerador, flujo de solución diluida y solución concentrada.
- Flujo de vapor de calefacción.
- Flujo de agua de refrigeración en el condensador y en el absorbedor. d) Eficacia teórica y real.

