

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
CÁTEDRA DE “Balances de Materia y Energía”

Unidad 2: Presión de vapor

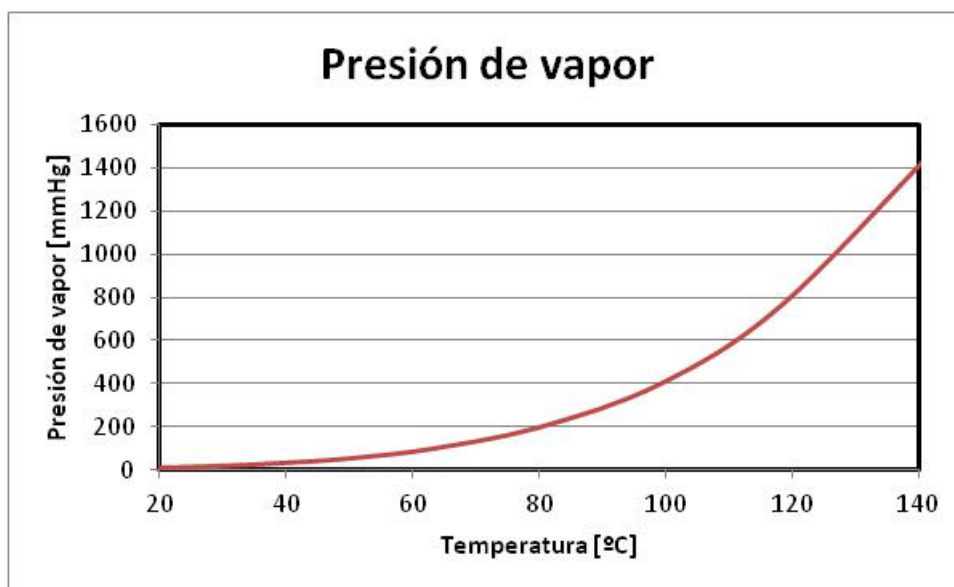
Problema Nº 1:

- a) Tomando los datos necesarios de una tabla física, representar una curva que relacione la presión de vapor del ácido acético ($C_2H_4O_2$) en mm de Hg con la temperatura en grados centígrados. Representar la curva para un intervalo de temperaturas de 20 a 140 °C, utilizando las presiones de vapor en ordenadas y las temperaturas en abscisas, ambas en escalas uniformes.

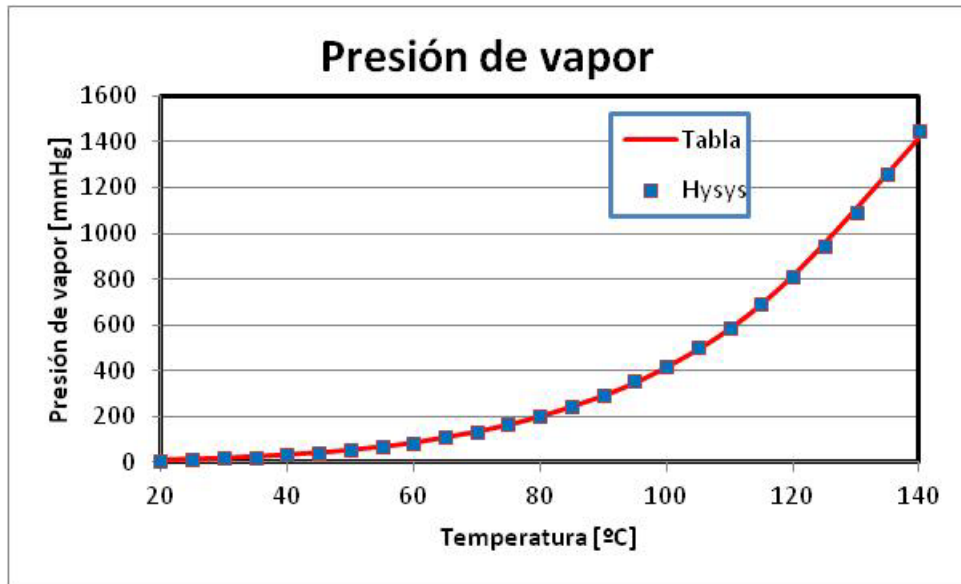
Solución:

Presiones de vapor del ácido acético. Perry 7ª. Ed. Pág. 2-61, Tabla 2-8.

t [°C]	Pv [mmHg]
17,5	10
29,9	20
43	40
51,7	60
63	100
80	200
99	400
118	760
143,5	1520



Comparación con Hysys®



- b) El etilenglicol ($\text{OHCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$) tiene un punto de ebullición normal de $197\text{ }^{\circ}\text{C}$. A la temperatura de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ejerce una presión de vapor de 39 mm Hg. A partir de estos datos construir una línea de Dühring para el etilenglicol, empleando el agua como sustancia de referencia. A partir de esta línea calcular la presión de vapor a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el punto de ebullición normal a la presión de 100 mm Hg.

Solución:

Punto de ebullición del etilenglicol = $197\text{ }^{\circ}\text{C}$

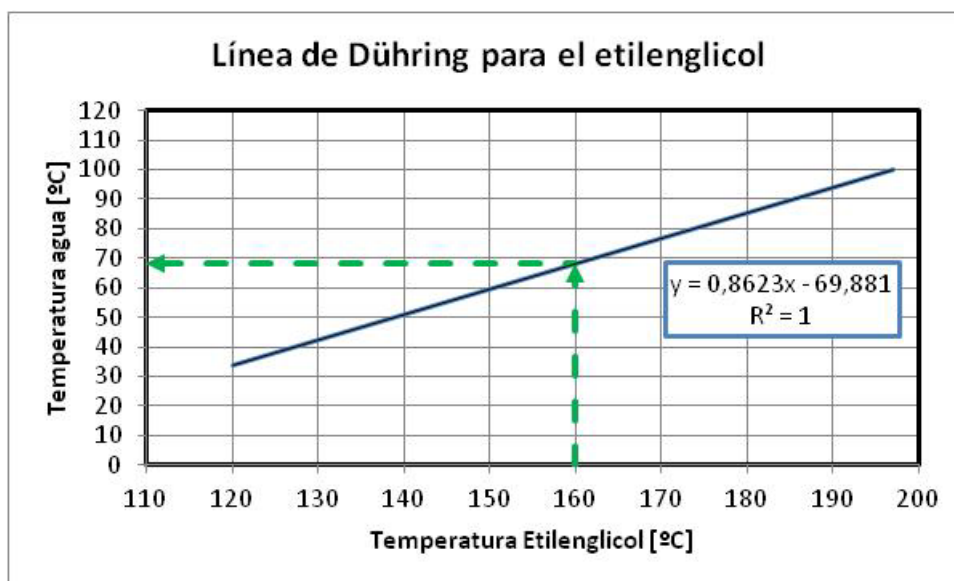
Presión = 760 mm Hg

Punto de ebullición del agua = $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Presión de vapor del etilenglicol a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ = 39 mm Hg

Temp. del agua cuya presión de vapor es 39 mm Hg = $33,63\text{ }^{\circ}\text{C}$ (de Tabla 1)

Los pares de valores para construir la línea de Dühring son 197-100 y 120-28.



Para determinar la presión de vapor del etilenglicol a 160 °C, entrando por el eje de las abscisas con el valor 160 °C, se leerá en el eje de las coordenadas la temperatura del agua a la cual ambos líquidos tienen la misma presión de vapor.

Este valor es 68,1 °C (154,6 °F).

De Tabla 1, Presión de vapor del agua a 68,1 es 214,5 mm Hg.

Presión de vapor del etilenglicol a 160 °C (tabla) = 215 mm Hg

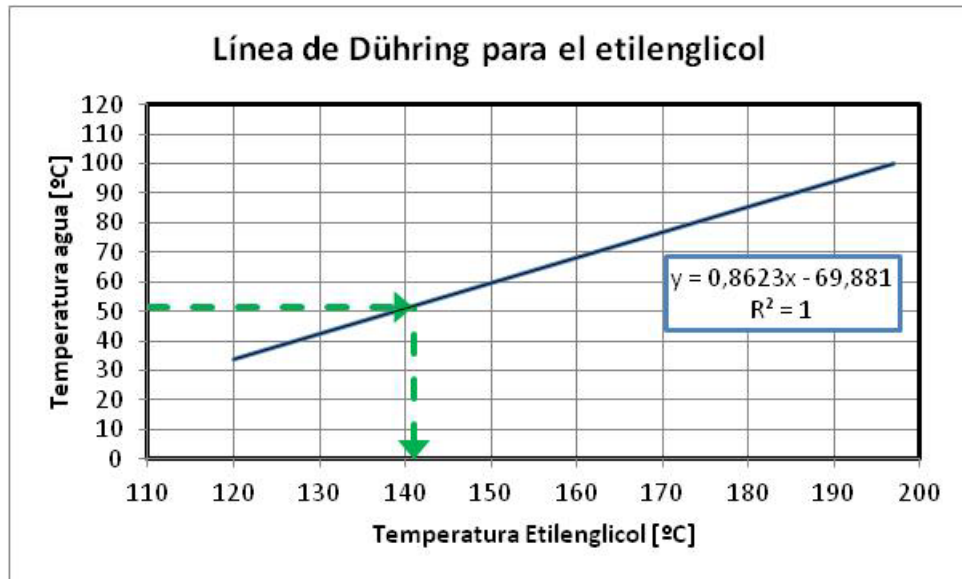
→
EG-1

EG-1		
Temperature	160.0	C
Pressure	216.3	mmHg(0C)
Comp Mole Frac (EGlycol)	1.0000	

Para determinar el punto de ebullición normal a 100 mm Hg, ahora se debe buscar en la Tabla 1 la temperatura que le corresponde al agua para esa presión de vapor.

Así, para 100 mm Hg le corresponde 51,6 °C (124,9 °F).

Entrando al grafico por el eje de las coordenadas, para 51,6 °C le corresponde una temperatura de 140,9 °C. De tabla de Perry el punto de ebullición del etilenglicol a 100 mm Hg de presión es 141,8 °C.



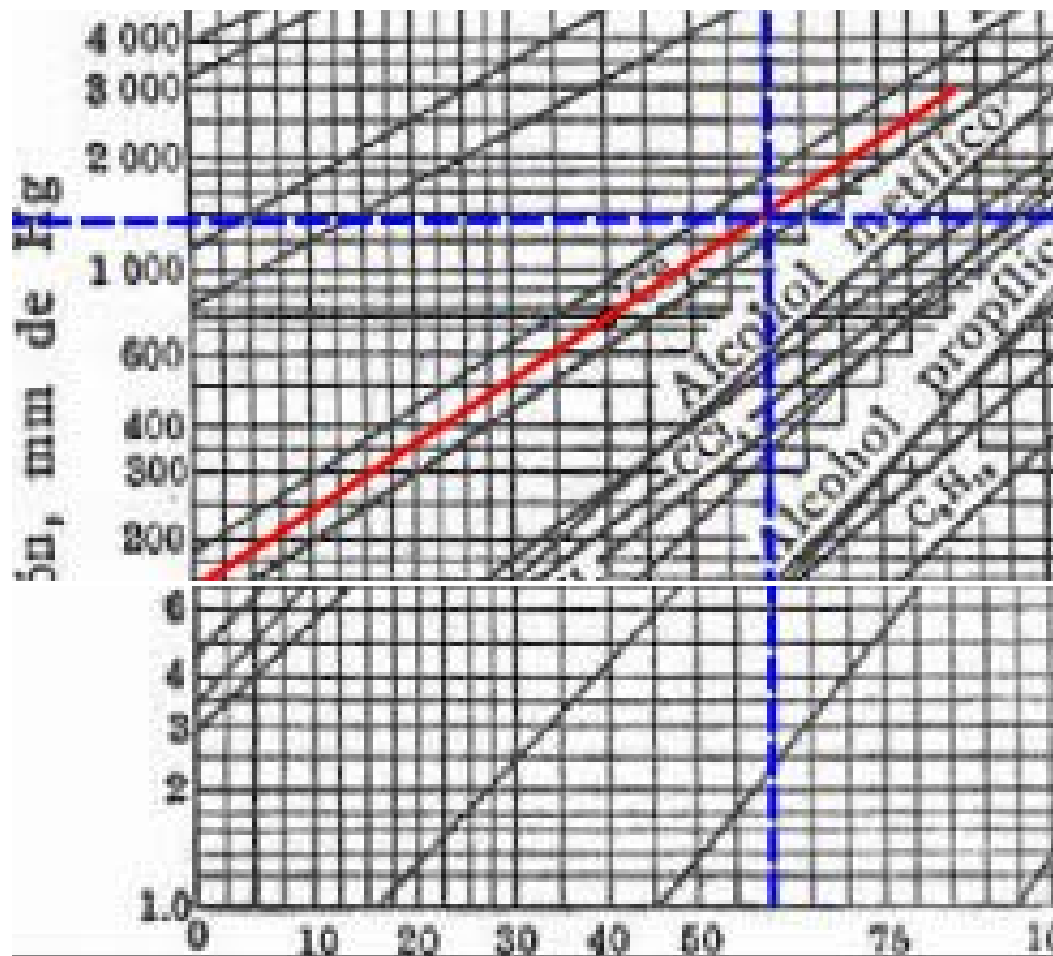
→
EG-2

EG-2		
Temperature	140.0	C
Pressure	100.0	mmHg(0C)
Comp Mole Frac (EGlycol)	1.0000	

- c) El bromuro de etilo (C_2H_5Br) ejerce una presión de vapor de 165 mm Hg a 0 °C y tiene un punto de ebullición normal de 38,4 °C. calcular su presión de vapor a 60 °C.

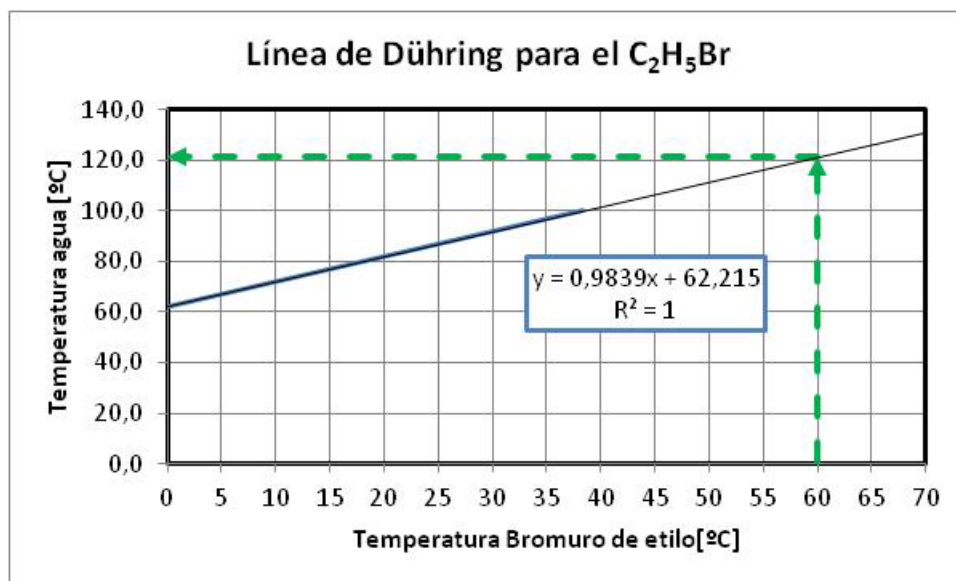
Solución:

Gráfica de Cox: se deben ubicar los puntos 0°C- 165 mm Hg y 38.4 °C- 760 mm Hg. Se traza la recta que une a estos dos puntos hasta la intersección con la abscisa 60 °C. En la ordenada se lee la temperatura de 121,2 °C que corresponde a una presión de vapor de 1560 mm Hg.



Lo que da aproximadamente 1560 mmHg.

Dürhing:



A esa temperatura (121,2 °C) el agua hierve a una presión de 1555 mmHg.

De la tabla da 1532 mmHg.

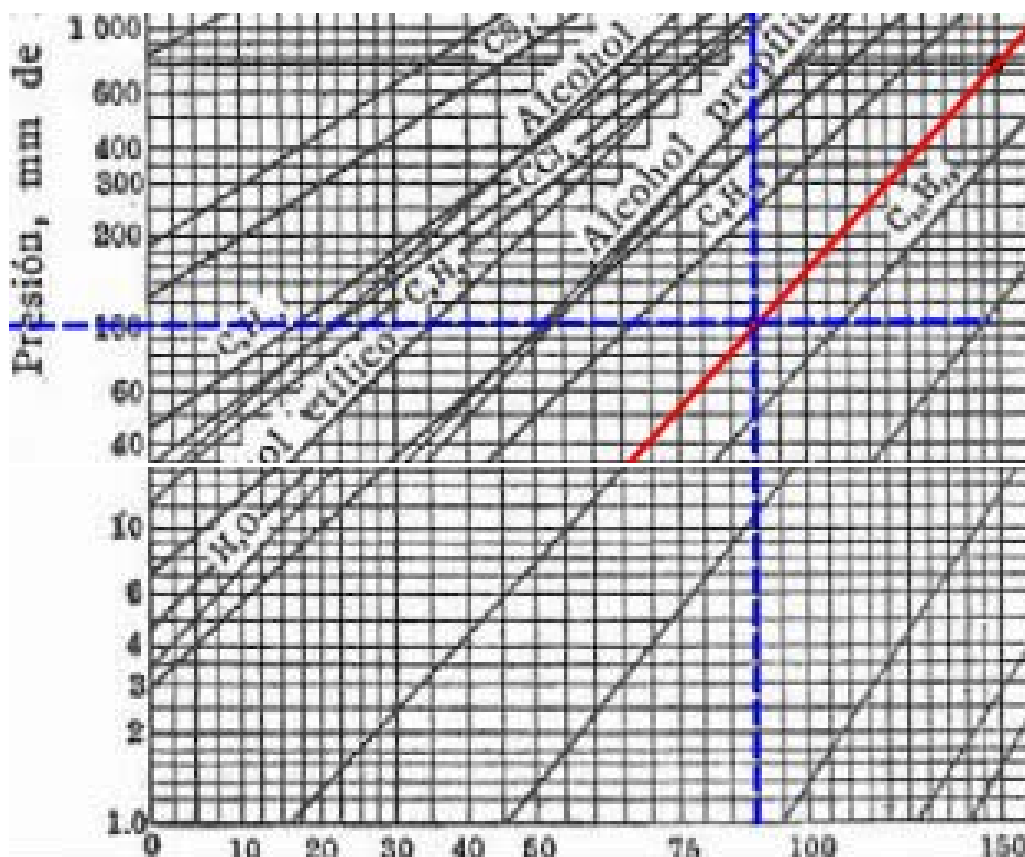
→
Bromuro
de etilo

Bromuro de etilo		
Temperature	60.00	C
Pressure	1514	mmHg(0C)
Comp Mole Frac (BromoC2)	1.0000	

- d) El nonano (C_9H_{20}) tiene un punto de ebullición normal de 150,6 °C. A partir de la Fig. 1 calcular su punto de ebullición a la presión de 100 mm Hg.

Solución:

En la gráfica de Cox debe ubicarse el punto 150.6 °C-760 mm Hg y trazar una recta paralela al homólogo decano ($C_{10}H_{22}$) hasta cortar la ordenada 100 mm Hg. La temperatura que corresponda a esta ordenada es el valor buscado: 90 °C



→
Nonano

Nonano		
Temperature	88.45	C
Pressure	100.0	mmHg(0C)
Comp Mole Frac (n-Nonane)	1.0000	

Problema N° 2:

Utilizando el diagrama de Cox determinar el punto de ebullición a 2000 mm de Hg de las siguientes sustancias. Utilícense los datos de presión de vapor que se dan a continuación para establecer la línea sobre el diagrama de Cox.

Solución:

Acetato de etilo		Formiato de etilo		Azufre	
Temp., °C	P, mm Hg	Temp., °C	P, mm Hg	Temp., °C	P, mm Hg
0	24,2	0	72,4	250	12
160	8349	200	28000	444,6	760
Resp. 103 °C		Resp. 85 °C		Resp. 525°C	

→
Acetato de etilo

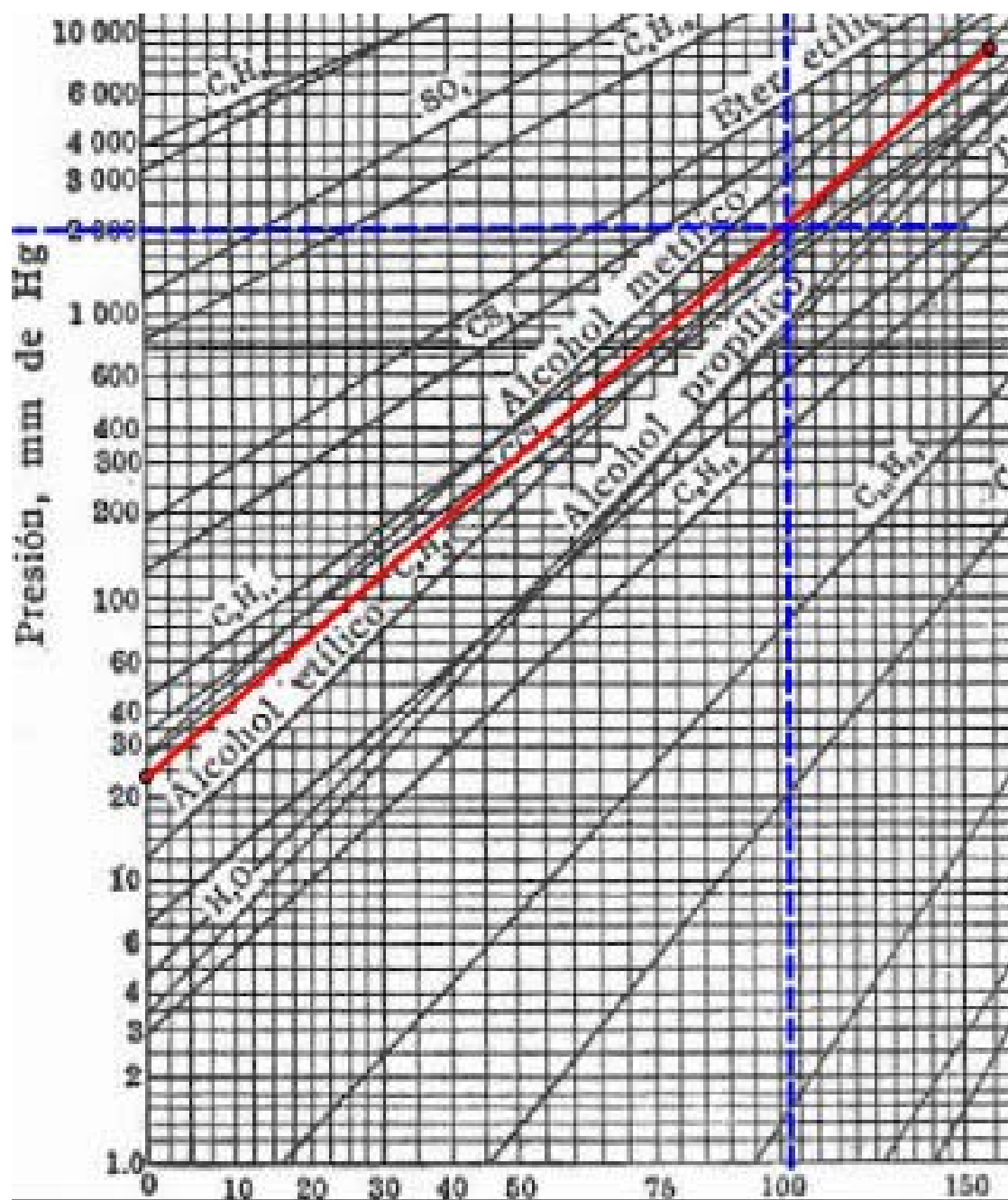
Acetato de etilo		
Temperature	109.8	C
Pressure	2000	mmHg(0C)
Comp Mole Frac (E-Acetate)	1.0000	

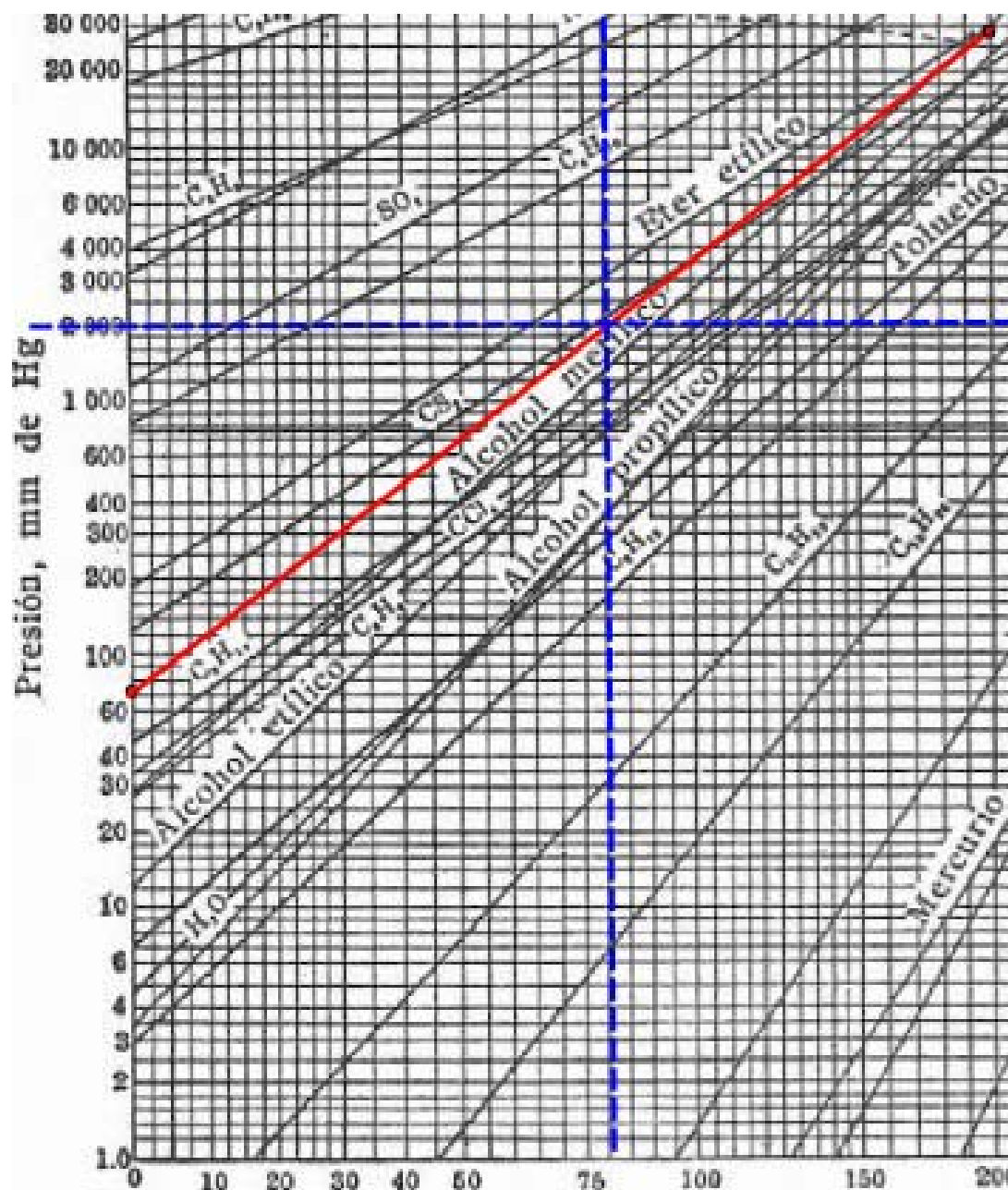
→
Formiato de etilo

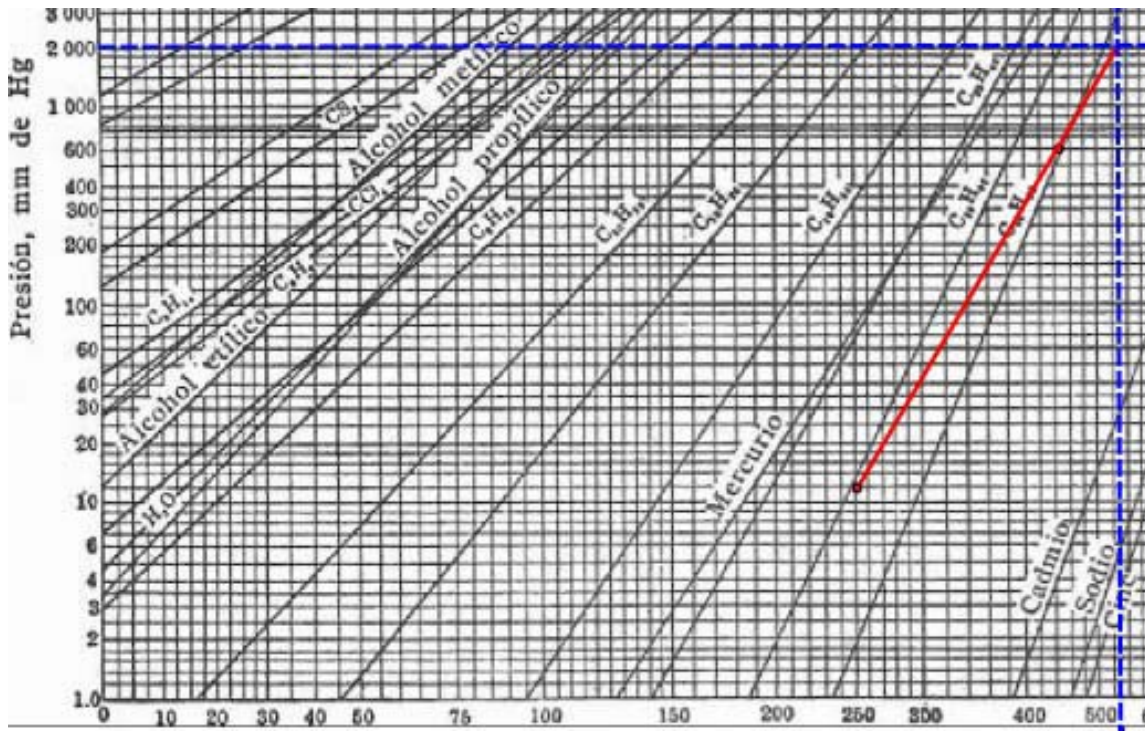
Formiato de etilo		
Temperature	85.02	C
Pressure	2000	mmHg(0C)
Comp Mole Frac (E-Formate)	1.0000	

→
Azufre

Azufre		
Temperature	517.8	C
Pressure	2000	mmHg(0C)
Comp Mole Frac (S_Liq_280)	1.0000	







Problema N° 3:

Utilizando los datos de la Fig. 1 estimar la temperatura necesaria para la destilación del hexadecano ($C_{16}H_{34}$) a una presión de 750 mm Hg en presencia de agua líquida. Calcúlese la masa de vapor desprendido por libra de hexadecano destilado.

a- Método Algebraico

Antoine: con P en [mm Hg] y t en [°C]

$$\log_{10} P_{sat} = A - \frac{B}{C + t}$$

$$t = \frac{B}{A - \log_{10} P_{sat}} - C$$

Compuesto	A	B	C
Agua	8,07131	1730,63	233,426
Hexadecano	7,02867	1830,51	154,45

Para una mezcla no homogénea de 2 componentes, la presión de cada componente es independiente. Las presiones individuales se calculan con Antoine y la presión total es la suma de la de ambas:

$$P_{total} = P_{sat-1} + P_{sat-2}$$

Dado que el problema es implícito (no puede despejarse t) se emplea el método de sustitución directa. Para ellos explicitamos t a partir de un componente, por ejemplo, el agua:

$$t = \frac{B_{Agua}}{A_{Agua} - \log_{10} P_{Agua}} - C_{Agua}$$

$$t = \frac{B_{Agua}}{A_{Agua} - \log_{10} (P_{Total} - 10^{(A_{Hxdec} - \frac{B_{Hxdec}}{C_{Hxdec} + t})})} - C_{Agua}$$

El método es iterativo. Para ello se comienza con una temperatura, por ejemplo, 70 °C.

A 70 °C, la presión del hexadecano es 0,07 mm Hg y para el agua es 749,93 mm Hg, lo que equivale a una temperatura de 99,62 °C. Si se compara con el valor inicial de 70 °C es mucho error. Para ello, se toma 99,62 °C y se repite el proceso.

A 99,62 °C la presión de saturación del hexadecano es 0,67 mm Hg y para el agua 749,33 mm Hg y una temperatura de 99,6 °C.

Si se repite para 99,6 °C, el valor es casi el mismo, por lo que se asume que éste es el resultado.

b- Masa de vapor desprendido por libra de hexadecano destilado

Base: 1 mol lb mezcla vapor

$$y = \frac{0,67}{750} = 8,39 \cdot 10^{-4}$$

$$Masa \text{ hexadecano} = 8,39 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \text{ mol lb} \cdot 226 \frac{lb}{mol lb} = 0,2 \text{ lb}$$

$$y_{Agua} = 1 - 8,39 \cdot 10^{-4} = 0,9991$$

$$Masa \text{ agua} = 0,9991 \cdot 1 \text{ mol lb} \cdot 18 \frac{lb}{mol lb} = 17,98 \text{ lb}$$

$$Masa \text{ agua por lb hexadecano destilado} = \frac{17,98}{0,2} = 89,9$$

Problema N° 4:

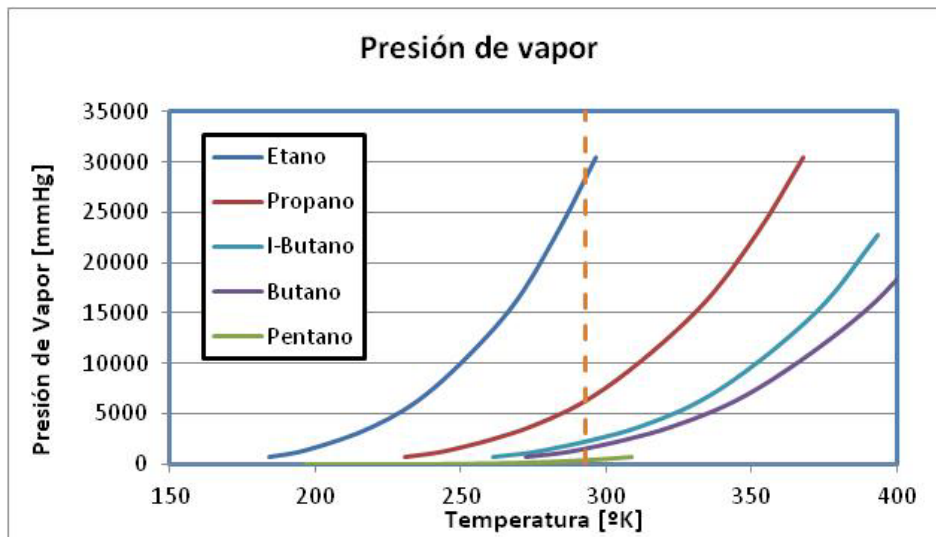
Un gas combustible dio el siguiente análisis en volumen

<u>Componente</u>	<u>%</u>	<u>P. ebullición, °C</u>
Etano	2,0	-88
Propano	40,0	-44
Isobutano	7,0	-10
n-Butano	47,0	0
Pentanos	<u>4,0</u>	+30 (medio)
	100,0 %	

Se pretende licuar este gas para su venta en cilindros.

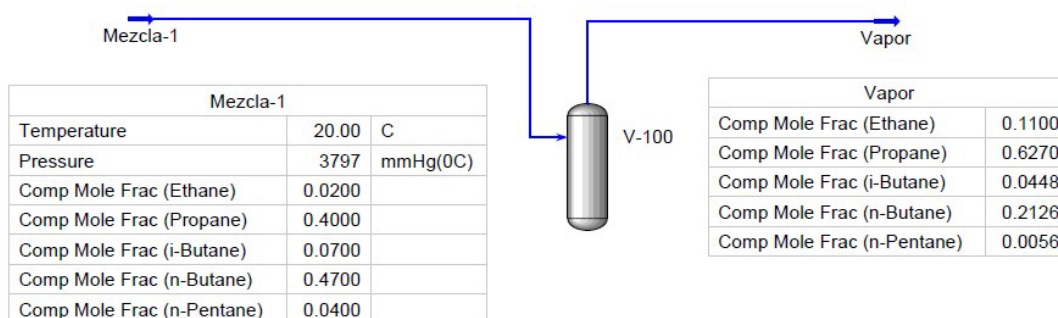
- a) Calcúlese la presión de vapor del líquido a 20 °C y la composición del vapor desprendido.

Solución:



Componente	Presión de vapor [mmHg]
Etano	$3,1716 \times 10^{-15} \times T^{7,6959}$
Propano	$2,5677 \times 10^{-16} \times T^{7,8409}$
I-Butano	$9,0143 \times 10^{-18} \times T^{8,2578}$
Butano	$1,5305 \times 10^{-17} \times T^{8,1086}$
Pentano	$3,2863 \times 10^{-33} \times T^{14,251}$

Componente	mmHg	Fracción molar	$x \cdot P_v$	y
Etano	30622,8	0,02	612,5	0,1627
Propano	5649,5	0,40	2259,8	0,6005
I-Butano	2117,5	0,07	148,2	0,0394
Butano	1540,6	0,47	724,1	0,1924
Pentano	469,9	0,04	18,8	0,0050
		1,00	3763,32	1,0000



- b) Calcúlese la presión de vapor del líquido a 20 °C si se extrajese todo el etano.

Componente	mmHg	Fracción molar	$x \cdot P_v$
Propano	5649,5	0,408	2305,9
I-Butano	2117,5	0,071	151,3
Butano	1540,6	0,480	738,8
Pentano	469,9	0,041	19,2
		1,000	3215,17

Mezcla-desetanizada

Mezcla-desetanizada		
Temperature	20.00	C
Pressure	3407	mmHg(0C)
Comp Molar Flow (Ethane)	0.0000	kgmole/h
Comp Molar Flow (Propane)	40.0000	kgmole/h
Comp Molar Flow (i-Butane)	7.0000	kgmole/h
Comp Molar Flow (n-Butane)	47.0000	kgmole/h
Comp Molar Flow (n-Pentane)	4.0000	kgmole/h
Comp Mole Frac (Ethane)	0.0000	
Comp Mole Frac (Propane)	0.4082	
Comp Mole Frac (i-Butane)	0.0714	
Comp Mole Frac (n-Butane)	0.4796	
Comp Mole Frac (n-Pentane)	0.0408	

Problema Nº 5:

Una disolución acuosa de NaNO_3 que contiene 10 mol-g de soluto por 1000 gramos de agua, hierve a una temperatura de 108,7 °C bajo una presión de 760 mm Hg. Supuesto que la presión de vapor relativa de la disolución es independiente de la temperatura, calcúlese la presión de vapor de la disolución a 30 °C y la elevación del punto de ebullición producida a esta presión.
Resp. 23,53 mm Hg, 5,16 °C.

Solución:

$$P = k \times P_s(T)$$

$P_s(108,7 \text{ °C}) = 1027 \text{ mm Hg}$ (correlación tabla de Perry).

$$760 [\text{mmHg}] = k \times 1027 [\text{mmHg}] \Rightarrow k = \frac{760}{1027} = 0,7400$$

$P_s(30 \text{ °C}) = 33,3 \text{ mm Hg}$ (interpolación lineal tabla Perry)

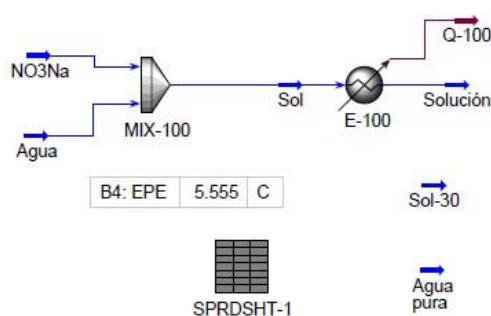
$$P(30) = k \times P_s(30) = 0,7400 \times 33,3 [\text{mmHg}] = 24,6 [\text{mmHg}]$$

La temperatura de vapor del agua pura a esa presión da, por correlación lineal de la tabla del Perry, 24,8 °C. La elevación del punto e ebullición es:

$$EPE = 30 - 24,8 = 5,2 [\text{°C}]$$

NO3Na		
Molar Flow	10.00	gmole/h

Agua		
Mass Flow	1000	g/h



Solución		
Temperature	108.7	C
Pressure	760.0	mmHg(0C)
Comp Mole Frac (H2O)	0.8473	

Sol-30		
Temperature	30.00	C
Pressure	23.00	mmHg(0C)

Agua pura		
Temperature	24.45	C
Pressure	23.00	mmHg(0C)

Problema N° 6:

La siguiente tabla da las presiones de vapor de hexano puro y heptano puro.

Temperatura, °C	Hexano	Heptano
69	760	295
70	780	302
75	915	343
80	1 060	426
85	1 225	498
90	1 405	588
95	1 577	675
99.2	1 765	760

- a) Supuesta válida la ley de Raoult, utilícense los datos anteriores para calcular a cada una de las temperaturas anteriores el porcentaje molar x de hexano en el líquido y el porcentaje molar y del hexano en el vapor, a una presión total de 760 mm Hg.

Solución:

$$P = \sum_{i=1}^{N_c} P_i = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \times P_{v_i}(T)$$

Para una mezcla binaria:

$$\begin{aligned} P &= x_A \times P_{v_A}(T) + x_B \times P_{v_B}(T) = x_A \times P_{v_A}(T) + (1 - x_A) \times P_{v_B}(T) \\ P &= x_A \times P_{v_A}(T) + (1 - x_A) \times P_{v_B}(T) = x_A \times P_{v_A}(T) + P_{v_B}(T) - x_A \times P_{v_B}(T) \\ P &= x_A \times (P_{v_A}(T) - P_{v_B}(T)) + P_{v_B}(T) \\ x_A &= \frac{P - P_{v_B}(T)}{P_{v_A}(T) - P_{v_B}(T)} \end{aligned}$$

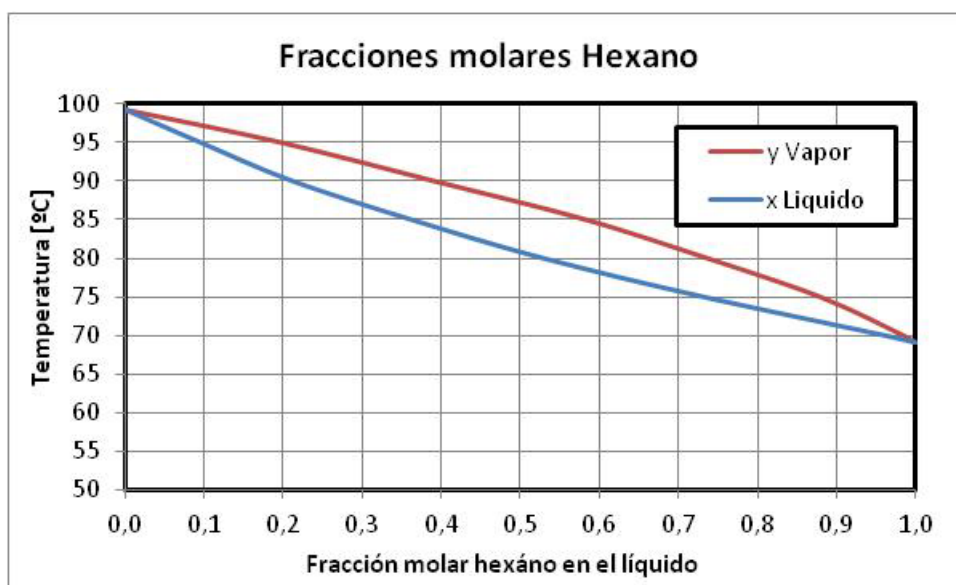
A una temperatura de 85 °C las presiones de vapor son 1225 mmHg y 498 mmHg respectivamente por lo que la composición de hexano es:

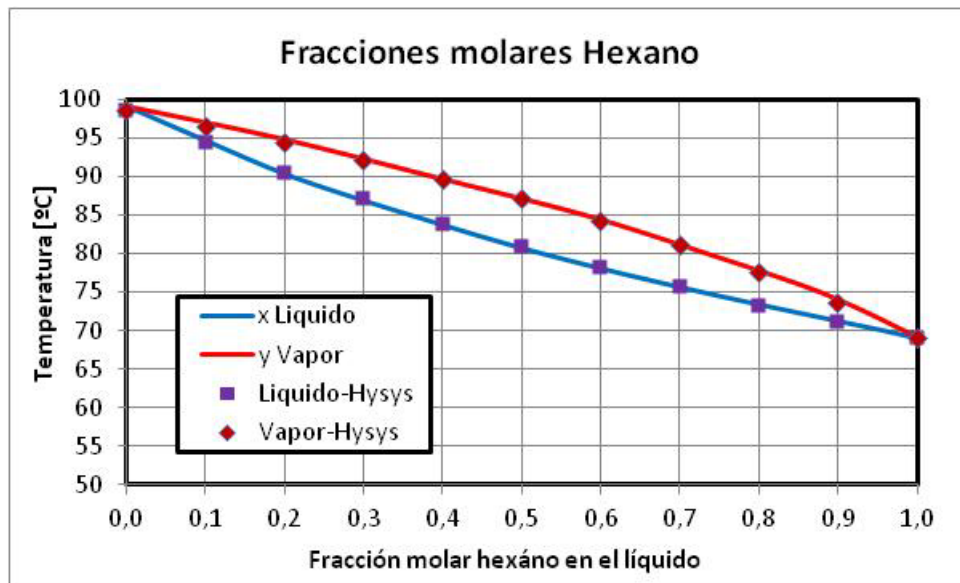
$$\begin{aligned} x_A &= \frac{P - P_{v_B}(T)}{P_{v_A}(T) - P_{v_B}(T)} = \frac{760 - 498}{1225 - 498} = 0,3604 \\ x_B &= 1 - x_A = 1 - 0,3604 = 0,6396 \end{aligned}$$

Repitiendo para todos los puntos:

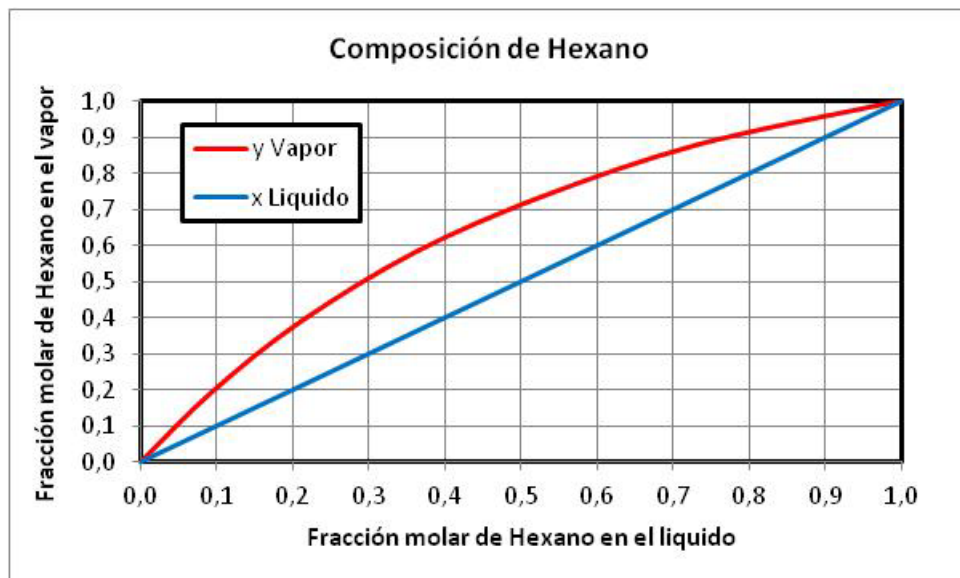
Temp	Hexano		Heptano		Presión total	Hexano	Heptano
°C	Pv [mmHg]	x Líquido	Pv [mmHg]	x Líquido	[mmHg]	y Vapor	y Vapor
69	760	1,0000	295,00	0,0000	760,00	1,0000	0,0000
70	780	0,9582	302,00	0,0418	760,00	0,9834	0,0166
75	915	0,7290	343,00	0,2710	760,00	0,8777	0,1223
80	1060	0,5268	426,00	0,4732	760,00	0,7348	0,2652
85	1225	0,3604	498,00	0,6396	760,00	0,5809	0,4191
90	1405	0,2105	588,00	0,7895	760,00	0,3892	0,6108
95	1577	0,0942	675,00	0,9058	760,00	0,1955	0,8045
99,2	1765	0,0000	760,00	1,0000	760,00	0,0000	1,0000

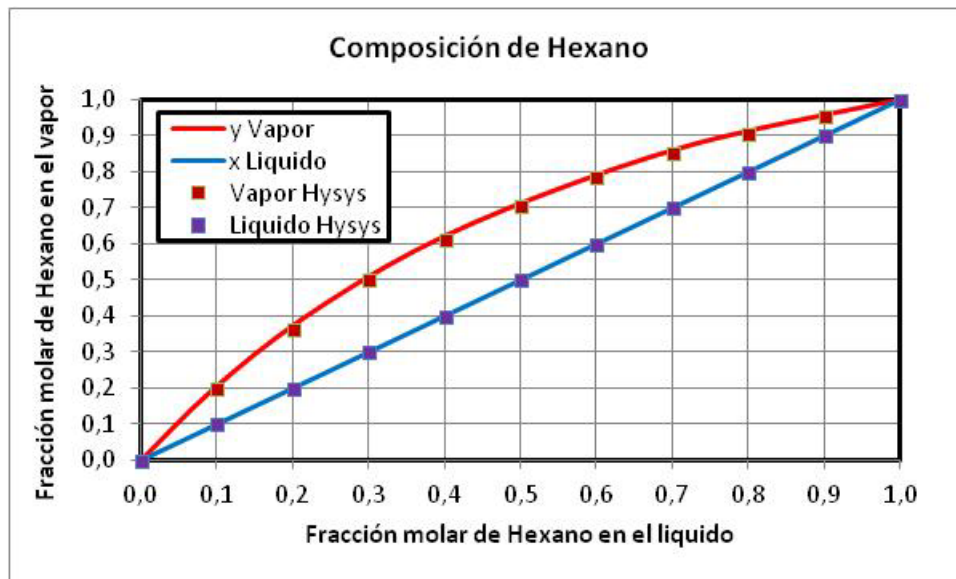
- b) Representar los resultados obtenidos en la parte (a), empleando las composiciones del líquido y del vapor en abscisas y la temperatura en ordenadas.





c) Representar y en ordenadas frente a x en abscisas.





Problema N° 7:

Una disolución de metanol en agua que contiene 0,158 de fracción molar de alcohol hierve a 84,1 °C (760 mm Hg de presión). El vapor que resulta tiene una fracción molar de metanol de 0,553. ¿Cómo se compara la composición real del vapor con la composición calculada de la ley de Raoult?

Solución:

La constante de equilibrio para cada componente de una mezcla se define como:

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

Siendo x la fracción molar del componente i en la fase liquida mientras que y es la de la fase vapor para el mismo componente. En un equilibrio liquido-vapor ideal se puede aplicar la ley de Raoult:

$$k_i = \frac{P_{v_i}(T)}{P}$$

Para los datos actuales la constante de equilibrio es:

$$k_{\text{Metanol}} = \frac{y_{\text{Metanol}}}{x_{\text{Metanol}}} = \frac{0,553}{0,158} = 3,5$$

La presión de vapor del metanol a esa temperatura (84,1°C) es 1578 mmHg (Antoine) por lo que la constante de equilibrio aplicando Raoult es:

$$k_{\text{Metanol}} = \frac{P_{v_{\text{Metanol}}}(T)}{P} = \frac{1578}{760} = 2,08$$

Así pues la constante de equilibrio real es superior a la correspondiente a un equilibrio ideal.

Vamos a aplicar un modelo de actividad. Para ellos usaremos Van Laar cuyos coeficientes de interacción binarios son:

	Metanol	Agua
Coeficientes Modelo Van Laar	0,8041	0,5619

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \times \left(\frac{A_{21} \times x_2}{A_{12} \times x_1 + A_{21} \times x_2} \right)^2$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \times \left(\frac{A_{12} \times x_1}{A_{12} \times x_1 + A_{21} \times x_2} \right)^2$$

Para soluciones no ideales se aplica la ecuación:

$$k_i = \frac{\gamma_i \times P_{v_i}(T)}{P}$$

Los coeficientes de actividad resultan:

$$\ln \gamma_{\text{Metanol}} = 0,8041 \times \left(\frac{0,5619 \times (1 - 0,158)}{0,8041 \times 0,158 + 0,5619 \times (1 - 0,158)} \right)^2 \rightarrow \ln \gamma_{\text{Metanol}} = 1,6482$$

$$\ln \gamma_{\text{Agua}} = 0,5619 \times \left(\frac{0,8041 \times 0,158}{0,8041 \times 0,158 + 0,5619 \times (1 - 0,158)} \right)^2 \rightarrow \ln \gamma_{\text{Agua}} = 1,0255$$

$$k_{\text{Metanol}} = \frac{\gamma_i \times P_{v_i}(T)}{P} = \frac{1,6482 \times 1578}{760} = 3,422$$

Valor más cercano al real.

Veamos los resultados que nos arroja un simulador de procesos.

→
No-ideal

No-ideal		
Temperature	83.70	C
Pressure	760.0	mmHg(0C)
Comp K Value - Mixed Liquid (Methanol)	3.376	
Phase Comp Mole Frac (Vapour Phase-Methanol)	0.5333	

→
Ideal

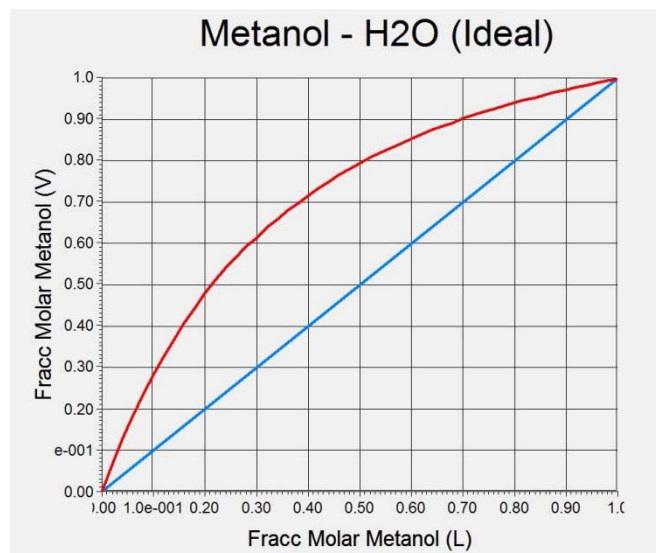
Ideal		
Temperature	59.33	C
Pressure	760.0	mmHg(0C)
Comp K Value - Mixed Liquid (Methanol)	5.121	
Phase Comp Mole Frac (Vapour Phase-Methanol)	0.8092	

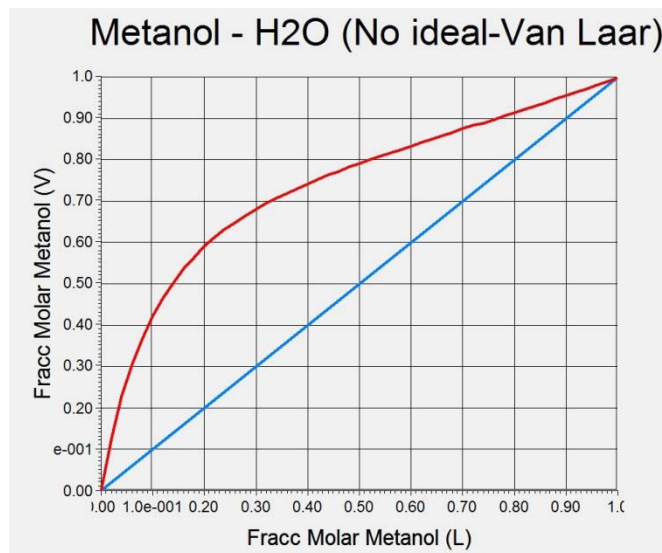
→
Metanol

Metanol		
Temperature	83.70	C
Pressure	1547	mmHg(0C)

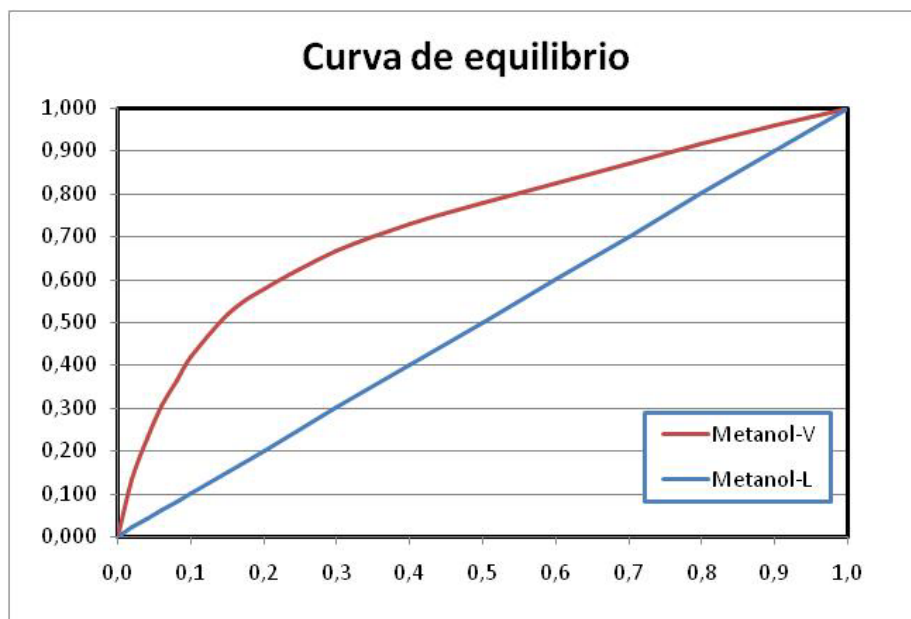
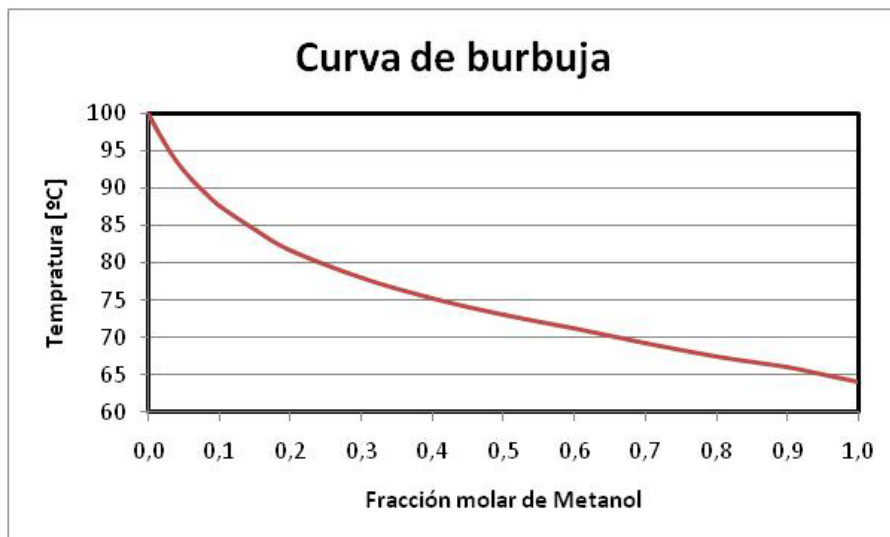
B6: K (ideal)	2.035
---------------	-------

Al comparar el resultado con el Hysys usando un modelo de actividad (Van Laar) se aprecia que estima una temperatura de ebullición de 83,7 °C y una constante de equilibrio de 3,376 para el metanol y una fracción molar de vapor de 0,5333. En cambio para el metanol puro estima una presión de vapor de 1547 mmHg y una constante de equilibrio de 2,035.





Extraídos los datos de tablas (fuente Manual del Ingeniero Químico Perry):



Símbolos del capítulo:

Letras Latinas	Descripción
P	Presión
T	Temperatura absoluta
Pv	Presión de vapor
x	Fracción molar (fase líquida)
k	Constante de Henry
Ps	Presión de saturación
EPE	Elevación del punto de ebullición
ki	Constante de equilibrio
y	Fracción molar (fase vapor)
Aij	Coefficientes de interacción binaria

Subíndices	Descripción
i	Componente genérico

Letras griegas	Descripción
γ	Coefficiente de actividad