

II. GENERALIDADES.

1- PROCESOS DE SEPARACIÓN

(Henley y Seader, 1988)

Las operaciones de separación son procesos de transferencia de materia entre fases. Generalmente se parte de una mezcla monofásica original a partir de la cual se creará una segunda fase, por ejemplo mediante adición de calor, como ocurre en destilación, dando lugar a la separación selectiva de los componentes químicos de la mezcla inicial por transferencia a la nueva fase creada.

Para lograr la separación de especies químicas es preciso que exista un potencial de las especies que forman parte de la mezcla para que estas se distribuyan en diferentes proporciones entre las dos fases. Este potencial es controlado por la termodinámica del equilibrio y la composición de equilibrio está regida por la transferencia de materia en la interfase. Al mezclar íntimamente las dos fases conseguimos aumentar las velocidades de transferencia de materia y alcanzar más rápidamente el grado máximo de distribución. La operación de separación se completa por gravedad y/o una técnica mecánica para separar las dos fases.

1.1- CONCEPTO DE ETAPA DE EQUILIBRIO

(Henley y Seader, 1988)

La mayor parte de las operaciones de separación de interfase tienen lugar mediante contacto en etapas. Si permitimos que la mezcla inicial se mantenga el suficiente tiempo en cada una de las etapas, la distribución de los componentes en cada una de las fases tendrá lugar de acuerdo con las consideraciones termodinámicas de equilibrio. Después de la subsiguiente separación de las fases se dice que se ha alcanzado un contacto de equilibrio.

En los procesos reales, esto es, en los equipos industriales no siempre podemos hablar de etapas propiamente dichas (tales como platos en una columna de destilación) que representan etapas de equilibrio. Generalmente es complejo conseguir en un solo contacto llegar hasta las condiciones de equilibrio. Sin embargo, el concepto de etapa de equilibrio ha demostrado ser muy útil y ampliamente utilizado en los procedimientos de diseño que calculan el número de etapas de equilibrio o teóricas que se requieren para efectuar una deseada separación. Cuando asociamos este número de etapas teóricas a un rendimiento basado en tasas de transferencia de materia se puede determinar el número de etapas reales requeridas para llevar a cabo la separación.

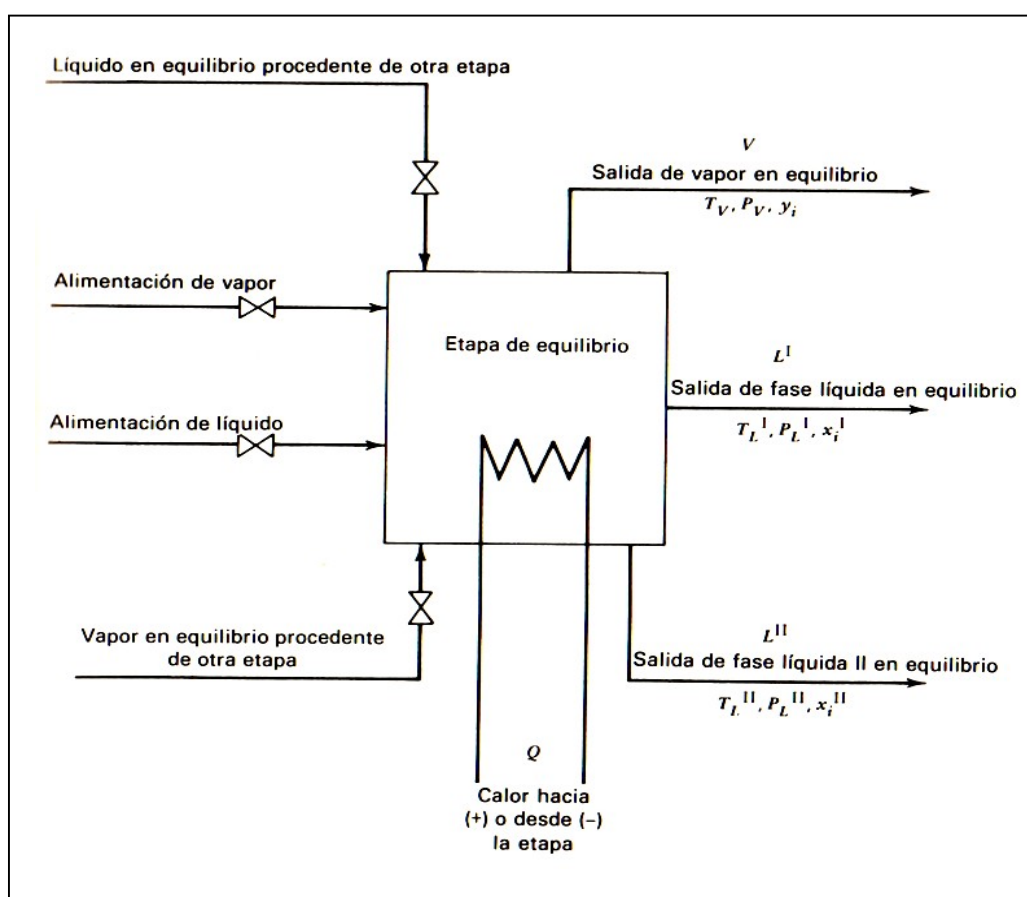


FIGURA 2.1. Etapa de equilibrio representativa. (Fuente: Henley y Seader, 1988)

2- FUNDAMENTOS DE DESTILACIÓN.

2.1- VOLATILIDADES.

(Hengstebeck, 1964)

La facilidad con la cual se vaporiza un componente se conoce como volatilidad. Las volatilidades relativas entre varios componentes determinan sus relaciones de equilibrio vapor-líquido.

En una solución en equilibrio, el componente que vaporiza con mayor facilidad es denominado *componente más ligero* o *componente más volátil*. De igual forma, el componente que vaporiza con menor facilidad se conoce como *componente menos ligero* o *componente pesado*. Las volatilidades se expresan numéricamente como cocientes de equilibrio, constantes de equilibrio y como volatilidades relativas.

Cocientes de equilibrio.

Los cocientes de equilibrio expresan la relación existente entre un vapor y un líquido en ebullición en equilibrio físico mutuo.

Podemos expresar el cociente de equilibrio como:

$$K_i = \frac{x_i}{y_i} \quad [2.1]^1$$

Donde:

K_i = cociente de equilibrio

y_i = fracción molar del componente en el vapor

x_i = fracción molar del componente en el líquido

Existirán tantos cocientes de equilibrio como componentes haya.

El cociente de equilibrio para cada componente depende de la temperatura, la presión y de las composiciones del líquido y del vapor. Un aumento de la temperatura así como una disminución en la presión favorecen la vaporización, aumentando de este modo el cociente de equilibrio; la disminución de la temperatura y/o el aumento de presión provocarán exactamente el proceso contrario. Esto no siempre es cierto, existiendo algunas excepciones; a altas presiones, superiores a las usadas en el intervalo de destilación, el efecto de la presión se invierte y la volatilidad aumenta con ella. En lo concerniente a la temperatura, los gases no polares, como por ejemplo el hidrógeno o el nitrógeno en presencia de hidrocarburos suponen una excepción, ya que sus cocientes de equilibrio decrecen.

Los cocientes de equilibrio no dependen de las cantidades presentes de líquido y vapor. Si una solución se vaporiza parcialmente y se deja llegar al equilibrio, el retirar una porción del líquido o del vapor (manteniendo la temperatura y la presión constantes) no cambia la composición de ninguna de las fases, esto es, se mantienen en equilibrio.

Constantes de equilibrio.

La denominación *constante de equilibrio* es en ocasiones intercambiable con el término *cocientes de equilibrio*. La constante de equilibrio para cualquier componente en condiciones dadas sólo dependerá de las propiedades del componente puro; en consecuencia cualquier constante de equilibrio queda reflejada al señalar la presión y la temperatura.

Las constantes de equilibrio se denotan por K^o y pueden calcularse a partir de datos P - V^* - T o a partir de gráficas generalizadas P - V^* - T - z . (V^* = Volumen molar). Los datos acerca de las constantes de equilibrio de

sustancias destiladas comúnmente pueden encontrarse en graficadas en bibliografía.

Volatilidades relativas.

La volatilidad relativa de dos compuestos A y B puede definirse como el cociente de sus cocientes de equilibrio, esto es, la volatilidad relativa relaciona los cocientes de equilibrio de ambos componentes.

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{y_A}{x_A} \cdot \frac{x_B}{y_B} \quad [2.2]^1$$

Conforme aumentamos la temperatura, las volatilidades relativas de diferentes sustancias generalmente se acercan entre sí.

Ya que el aumento de presión en cualquier sistema como norma general aumenta su temperatura de ebullición, las volatilidades relativas generalmente disminuyen conforme se aumentan las presiones, produciéndose el efecto contrario si la presión disminuye.

2.2- RELACIONES DE EQUILIBRIO.

(Hengstebeck, 1964)

Se denominan relaciones de equilibrio a las expresiones matemáticas que representan el equilibrio líquido-vapor de una mezcla. Cuando se somete una solución a temperaturas iguales o mayores que su temperatura de ebullición, se puede determinar el vapor en equilibrio con el líquido en su punto de ebullición utilizando las constantes de equilibrio de los componentes que forman la mezcla a la temperatura y presión del sistema vapor-líquido, teniendo en cuenta a su vez la composición de la solución.

Ya que tendremos en cuenta los efectos que la composición pueda tener sobre el equilibrio final del sistema, será importante diferenciar y aclarar los conceptos de soluciones ideales y soluciones no ideales.

Previamente a la aclaración de las denominaciones soluciones ideales y soluciones no ideales se aclaran una serie de conceptos básicos, sin los cuales la comprensión del término idealidad no sería posible.

2.2.1-Conceptos básicos

Ley de Dalton.

(Ocon-Tojo, 1967)

“La presión de un gas ideal en una mezcla es igual a la presión que ejercería en caso de ocupar él solo el mismo volumen a la misma temperatura”.

Esto sucede porque las moléculas de un gas ideal están tan alejadas unas de otras que no interactúan entre ellas.

$$P = p_A^* + p_B^* \quad [2.3]^4$$

donde:

p_A^* es la presión parcial que ejerce el componente A en una mezcla gaseosa a presión P

p_B^* es la presión parcial que ejerce el componente B en una mezcla gaseosa a presión P

P es la presión a la que se encuentra el sistema

Ley de los gases generalizada.

(Himmelblau, 1997)

Si el volumen molar (volumen que ocupa un mol de molécula de gas) es el mismo para todos los gases en condiciones normales de presión y temperatura, entonces podemos considerar que es el mismo para todos los gases ideales a cualquier temperatura y presión que se someta al sistema. Esto es cierto dado que las leyes que gobiernan los cambios de volumen de los gases con variaciones de temperatura y presión son las mismas para los gases ideales.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad [2.4]^3$$

Ley de Henry.

(Himmelblau, 1997)

"La cantidad de gas disuelta en un liquido a una determinada temperatura es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el liquido."

$$p_A = C \cdot x_A \quad [2.5]^3$$

Ley de Raoult.

(Ocon-Tojo, 1967)

"La presión de Vapor de un componente de una mezcla es proporcional a la concentración de dicho componente y a la presión de vapor del componente puro".

$$p_A^* = p_{A0}^* \cdot x_i \quad [2.6]^4$$

donde:

p_A^* es la presión de vapor del componente A en la mezcla

x_A es la concentración de vapor del componente B en la mezcla

p_{A0}^* es presión de vapor del componente A puro

Presiones de vapor.

(Himmelblau, 1997)

Si el vapor y el líquido de un componente puro están en equilibrio, la presión de equilibrio se denomina presión de vapor. A una temperatura dada, sólo hay una presión en la que las fases líquida y de vapor de una sustancia pura pueden existir en equilibrio. Cualquiera de las dos fases pueden existir dentro de un intervalo de condiciones amplio.

El cálculo de la presión de vapor puede tener lugar generalmente mediante dos métodos:

- *Diagramas de Cox.* Es un método gráfico que muestra la variación de la presión de vapor respecto a la temperatura.
- *Ecuación de Antoine.* Esta ecuación relaciona temperatura y presión de vapor en una relación no lineal.

$$\ln(p^*) = A - \frac{B}{C + T} \quad [2.7]^3$$

donde:

p^* es la presión de vapor del compuesto

T es la temperatura a la que se calcula la presión de vapor

A , B , C son las constantes de Antoine. Se pueden encontrar tabuladas en bibliografía o calcular a partir de datos de temperatura de ebullición a distintas presiones.

2.2.2-Diagramas característicos.

(Ocon-Tojo, 1967)

Diagramas de ebullición.

En estos diagramas se representa la composición de la mezcla líquida frente a la temperatura de ebullición a presión constante.

En la siguiente figura se representa el diagrama de ebullición para la mezcla ácido mirístico y palmítico a una presión de 5 mm de Hg.

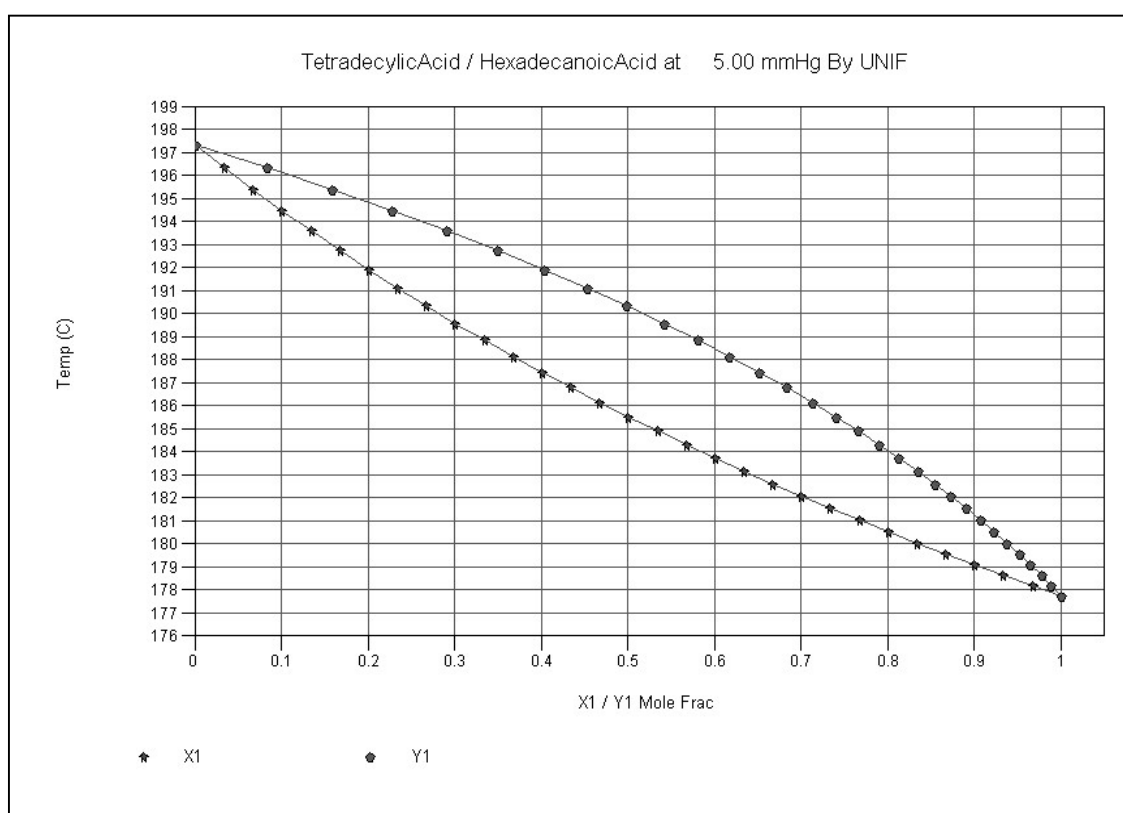


FIGURA 2.2. Diagrama de ebullición para una mezcla binaria. (Fuente: Chedcad 5.2)

Diagramas de presión de vapor.

En estos diagramas se representan las composiciones de las mezclas frente a la presión parcial de vapor de cada componente a una temperatura determinada. Se representa también en estos diagramas la presión total como suma de las presiones parciales ejercidas por ambos componentes.

Diagramas de equilibrio.

En estos diagramas se representan las composiciones del líquido frente a las de vapor en equilibrio a presión total constante.

La figura 2.3 muestra un diagrama de ebullición característico para la mezcla binaria ácido mirístico-ácido palmítico a una presión de 5 mm de Hg. La volatilidad relativa está marcada por el componente más volátil.

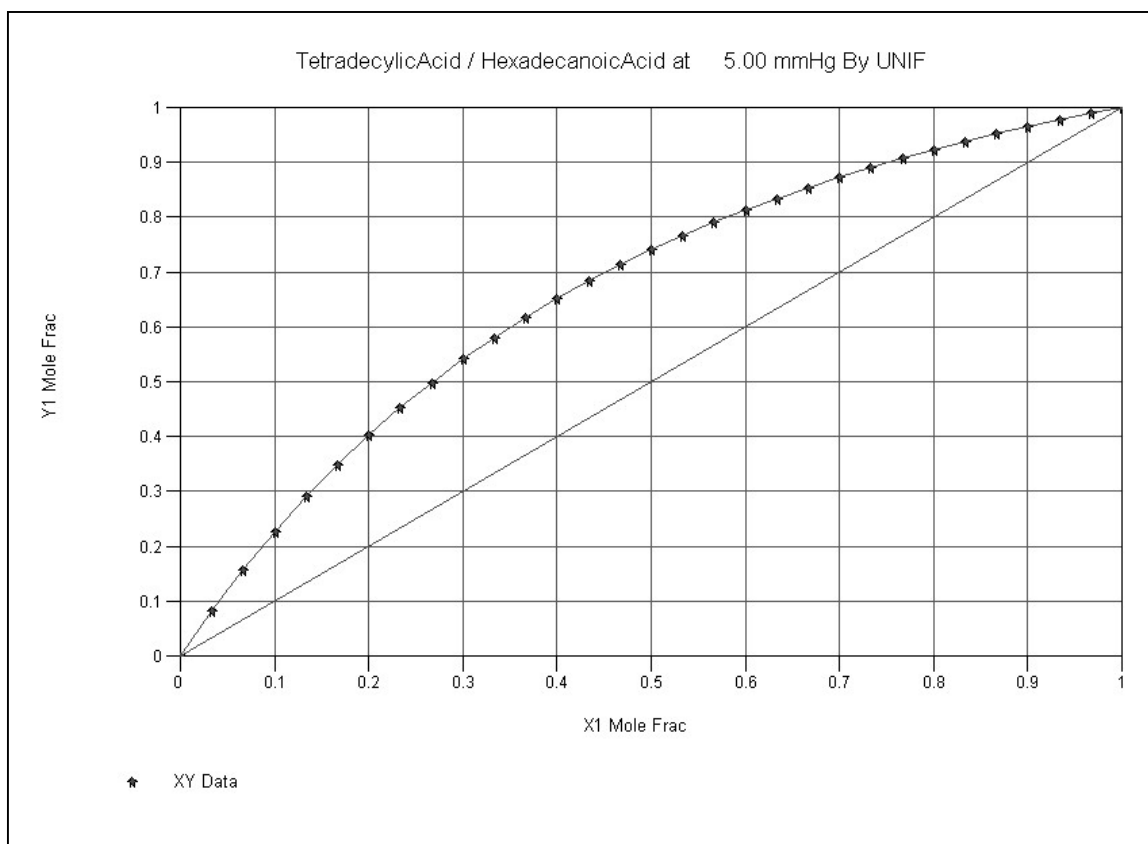


FIGURA 2.3. Diagrama de ebullición para una mezcla binaria.
(Fuente: Chemcad 5.2)

2.2.3-Soluciones ideales y no ideales.

(Hengstebeck, 1964)

Una mezcla de líquidos o vapores constituye una solución ideal si no hay interacciones cuando se mezclan los componentes, es decir, si no hay desplazamiento de calor y si los calores son aditivos. De esta definición se desprende que las mezclas de vapores que obedezcan las leyes de los gases perfectos constituirán soluciones ideales. Por otra parte, los vapores ideales no obedecen necesariamente las leyes de los gases perfectos. El que dos sustancias al mezclarse formen o no soluciones ideales depende de las fuerzas intermoleculares.

La figura que se representa a continuación trata de reflejar cómo la presión de vapor de las sustancias resulta de las colisiones entre las moléculas de su vapor y las paredes del recipiente en el que se encuentra contenido. A cada temperatura el número de colisiones es proporcional a la cantidad de moléculas que escapan y regresan nuevamente a la superficie del líquido. Este flujo se ve afectado por las fuerzas intermoleculares que entran en juego.

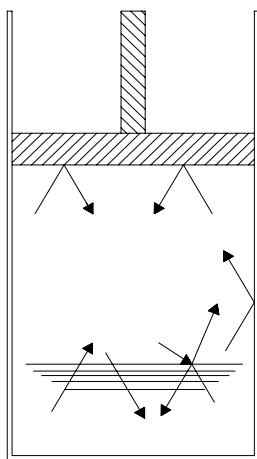


FIGURA 2.4. Ilustración referente a la presión de vapor.

La fuerza sobre el pistón es proporcional a la presión de vapor de la mezcla por el área del pistón. (Fuente: Hengstebeck, 1964)

Llamaremos *ambiente molecular* de una solución al efecto neto del conjunto de fuerzas que aparecen e interactúan a unas condiciones dadas. De este modo podemos diferenciar las soluciones ideales en función de su *ambiente molecular*, esto es, de las fuerzas intermoleculares que presentan los distintos componentes de una solución ante unas mismas condiciones.

Así, podemos decir que en una solución ideal el *ambiente molecular* de las sustancias puras es muy semejante. Entonces el comportamiento individual de una molécula en la mezcla lo consideraremos el mismo que el de la mezcla original.

Las diferencias en los *ambientes moleculares* es mucho mayor en los líquidos que en los vapores dado que en los primeros las moléculas se encuentran mucho más cercanas y por tanto la cantidad de fuerzas intermoleculares que aparecen es mucho mayor.

2.2.3.1- Sistemas ideales.

(Hengstebeck, 1964)

Cuando los componentes de un sistema binario son semejantes entre sí, el sistema suele acercarse a la idealidad. Aún cuando las volatilidades relativas en un sistema binario ideal pueden cambiar con la composición, tales variaciones suelen ser pequeñas. Cuando existen tales desviaciones, la volatilidad relativa aumenta conforme crece la concentración del componente más ligero. Cualquier cambio ocurre de manera general en ese sentido, puesto que la temperatura de ebullición baja al aumentar la proporción del componente más ligero y consecuentemente las volatilidades relativas serán mayores a temperaturas más bajas.

Las constantes de equilibrio deben ser aplicables en sistemas ideales puesto que las volatilidades son independientes de la composición. Cada componente en un sistema ideal se comportará tal y como expresábamos en la ecuación [2-1]. Cuando las leyes de los gases perfectos se cumplen en un sistema ideal, las constantes de equilibrio se pueden calcular a partir de las presiones de vapor. En una mezcla de gases perfectos, según la ley de Raoult, cada uno de los componentes se comportará según la ecuación, [2-6]:

$$p_A^* = p_{A0}^* \cdot \chi_A$$

$$p_B^* = p_{B0}^* \cdot \chi_B = (1 - \chi_A) p_{B0}^*$$

Si se cumple la ley de Dalton [2.3], la presión necesaria para que la mezcla hierva será:

$$P = \chi_A \cdot p_A^* + (1 - \chi_A) \cdot p_{B0}^* \quad [2.8]^4$$

Por otra parte, como la fracción molar en la fase de vapor es la relación entre y la presión total, obtenemos:

$$y_A = \frac{p_A^*}{P} \quad [2.9]^4$$

$$y_B = \frac{p_B^*}{P} \quad [2.10]^4$$

Cuando se cumplen las leyes de los gases perfectos, la volatilidad relativa de un componente A respecto de otro componente B en una solución ideal debe ser igual al cociente de las presiones de vapor de los componentes puros (P_{i0});

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{p_A^* / \chi_A}{p_B^* / \chi_B} = \frac{y_A \cdot \chi_B}{y_B \cdot \chi_A} = \frac{p_{A0}^*}{p_{B0}^*} \quad [2.11]^4$$

Esta relación derivada de la definición de volatilidad relativa.

Ecuaciones de equilibrio para sistemas binarios.

A cada líquido en ebullición le corresponde un vapor en equilibrio cuya composición queda determinada por los cocientes de equilibrio de sus componentes.

Para un sistema binario la ecuación de equilibrio puede expresarse en función de la volatilidad relativa. Como $y_B = 1 - y_A$ y $x_B = 1 - x_A$, podemos deducir:

$$y_A = \frac{\alpha_{AB} x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1) x_A} \quad [1.12]^4$$

donde:

α_{AB} es la volatilidad relativa de la mezcla binaria de los componentes A y B

x_A es la fracción molar de líquido del componente más volátil

y_A es la fracción molar de vapor del componente más volátil

Esta ecuación deriva directamente de la definición de volatilidad relativa. Las ecuaciones de equilibrio para sistemas binarios se representan habitualmente mediante gráficas de composición de vapor frente a composición de líquido. Tales gráficas, como se refleja en el punto anterior, se denominan diagramas de equilibrio. Debido a que las destilaciones generalmente tienen lugar en condiciones cercanas a las isobáricas, los diagramas de equilibrio se representan a presión constante.

2.2.3.2- Sistemas no ideales.

(Hengstebeck, 1964)

Los sistemas vapor-líquido pueden separarse de la idealidad en los casos en los que la disolución líquida, de la mezcla de vapores o ambas presenten un comportamiento no ideal. Este comportamiento puede provenir de varias causas como puede ser la asociación entre las moléculas de diferentes componentes.

Para la mayor parte de las mezclas la presión total obtenida para una temperatura determinada es distinta de la prevista por la ley de Raoult y decimos que estas mezclas presentan desviaciones de la idealidad, siendo mucho más abundantes las mezclas con desviaciones positivas (cuando la presión total es mayor que la prevista por la *ley de Raoult*) que con desviaciones negativas.

Sin embargo, cuando la concentración de un componente, expresada en fracción molar, se aproxima a la unidad, su comportamiento se aproxima al previsto por la *ley de Raoult*; por tanto en disoluciones muy concentradas esta ley se puede aplicar como límite al componente que se encuentra en mayor proporción.

Si se trata de soluciones diluidas y para el componente que se encuentra en menor proporción, se puede aplicar la *ley de Henry* [2.5].

Las desviaciones de la idealidad se expresan en forma de *coeficientes de actividad*.

Coeficientes de actividad.

Un coeficiente de actividad puede ser considerado como el *factor que toma en cuenta el cambio de ambiente de las moléculas de un compuesto puro* cuando otras moléculas distintas a las anteriores son añadidas al sistema, esto es, el coeficiente de actividad corrige el comportamiento no ideal de una mezcla, pudiendo tratarla, una vez introducido este, como una mezcla ideal.

De la definición de coeficiente de actividad obtenemos que el correspondiente a una sustancia pura toma el valor uno. Si a una sustancia pura le añadimos una pequeña cantidad de otra sustancia distinta a la que teníamos inicialmente, el efecto sobre el compuesto original es pequeño y su coeficiente de actividad permanece cercano a uno. Conforme vamos aumentando la concentración añadida de estas sustancias sobre el compuesto original, el *cambio ambiental* se hace mayor y en consecuencia el coeficiente de actividad se alejará de uno.

Los coeficientes de actividad varían con la concentración, siendo mayores que la unidad para las mezclas con desviaciones positivas ($\log \gamma > 0$) y menores que la unidad para las mezclas con desviaciones negativas ($\log \gamma < 0$); en cualquier caso, su valor se aproxima a la unidad al hacerlo la fracción molar del componente considerado. Para la mayoría de los sistemas no ideales tales desviaciones conducen a valores numéricos del coeficiente de actividad mayores que uno.

Para cada componente expresaremos:

$$K = \gamma K^o \quad [2.13]^1$$

donde:

K° es la constante de equilibrio en un sistema ideal

γ es el coeficiente de actividad que corrige la desviación de la idealidad

Dado que el coeficiente de actividad (γ) toma en cuenta todas las desviaciones de lo ideal, éste puede descomponerse en dos factores:

$$\gamma = \frac{\gamma_L}{\gamma_V} \quad [2.14]^1$$

donde:

γ_L es el coeficiente de actividad referido a la no idealidad del líquido

γ_V es el coeficiente de actividad referido a la no idealidad del vapor

En la mayoría de los casos, γ_L es el factor que más influye en la desviación, en consecuencia, el coeficiente de actividad referido al líquido suele aproximarse al coeficiente de actividad propiamente dicho.

Es complejo obtener constantes de equilibrio como tal en datos bibliográficos. En la gran mayoría de los casos no se dispone de ellas y K° se sustituye por la relación de las presiones parciales y la presión total [2.8]. Puesto que esta relación diferirá de K° siempre que existan desviaciones de la ley de los gases perfectos, será necesario adaptar esta ecuación a la no idealidad, obteniendo la siguiente ecuación:

$$K = \gamma \frac{P_i}{P} \quad [2.15]^1$$

Cuando los componentes de un sistema binario no son semejantes entre sí, el sistema generalmente presenta un comportamiento no ideal. En consecuencia es de esperar que las volatilidades relativas cambien sustancialmente conforme varían las proporciones de los componentes. El diagrama de equilibrio presenta de este modo una conformación más irregular.

Sistemas azeotrópicos.

Como los coeficientes de actividad pueden cambiar con la composición, en ocasiones sucede que el cociente de equilibrio para cada componente de una disolución se hace igual a uno a cierta composición del líquido; entonces el vapor tiene la misma composición que el líquido. Tal composición recibe el nombre de *azeótropo*.

Los sistemas azeotrópicos son casos extremos de la no idealidad. Cuando las desviaciones de la ley de Raoult son suficientemente grandes, las mezclas pueden presentar un máximo o un mínimo para la presión total en la curva presión de vapor-composición, correspondiendo este máximo o mínimo a la composición del azeótropo. En cualquier sistema semejante, el azeótropo limita la separación posible. Cuando se llega a ese punto, la destilación ordinaria es incapaz de producir una mayor separación. Los sistemas azeotrópicos pueden presentar desviaciones tanto positivas como negativas.

Frecuentemente un azeótropo puede ser “roto” mediante la adición de un *modificador de equilibrio* adecuado, esto es, una sustancia que presenta afinidad selectiva por alguno de los componentes y que facilita la separación. Las operaciones que utilizan este principio se denominan destilaciones extractivas o destilaciones azeotrópicas.

A continuación se muestran los diagramas de equilibrio para cada uno de los sistemas ideales, no ideales y azeotrópicos típicos.

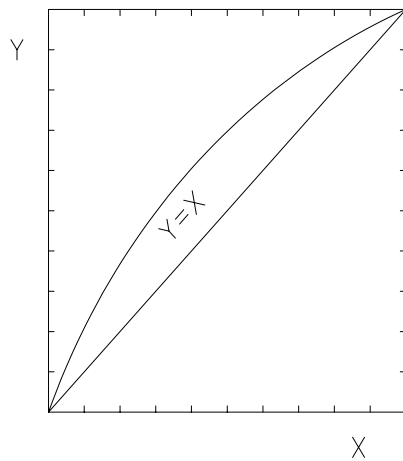


FIGURA 2.5. Sistema ideal típico. (Fuente: Hengstebeck, 1964)

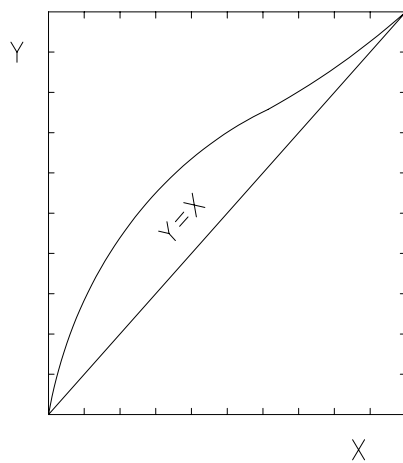


FIGURA 2.6. Sistema no ideal típico. (Fuente: Hengstebeck, 1964)

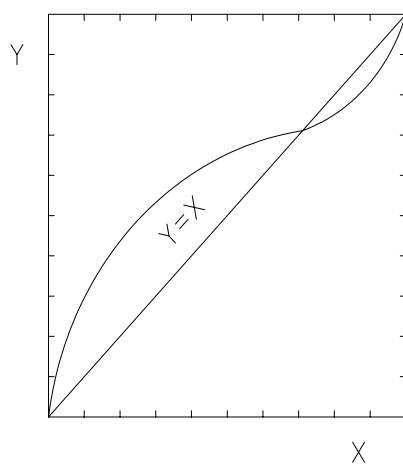


FIGURA 2.7. Sistema azeotrópico típico. (Fuente: Hengstebeck, 1964)

2.2.4-Grados de libertad.

(Hengstebeck, 1964)

Cada compuesto puro tiene una temperatura de ebullición única a cada presión. De modo semejante, para cualquier mezcla líquida a presión dada hay una temperatura, siempre la misma a la que comienza a hervir. Esta temperatura recibe el nombre de *punto o temperatura de burbuja* del líquido. Del mismo modo, para cualquier mezcla de vapores a cada presión existe sólo una temperatura a la cual la mezcla comienza a condensarse y esta temperatura recibe el nombre de *punto o temperatura de rocío*. Cuando una mezcla de líquido y vapor está en equilibrio, la porción líquida deberá estar en su punto de burbuja y el vapor en su punto de rocío. En consecuencia, fijar la composición de una fase y cualquiera de las variables de operación – temperatura o presión- fija la composición de la otra fase, así como la otra variable de operación.

2.2.5-Relaciones de equilibrio para sistemas multicomponentes.

(Hengstebeck, 1964)

Las condiciones de volatilidad son aplicables a todos los sistemas vapor-líquido, pero las relaciones de equilibrio no pueden ser graficadas normalmente para sistemas con varios componentes como lo pueden ser para sistemas binarios. La diferencia reposa en el hecho de que la composición del vapor o del líquido binaria queda fijada al señalar la concentración de cualquier componente, mientras que fijar una concentración en un sistema multicomponente no determina necesariamente su composición, son necesarios parámetros adicionales. En consecuencia, las relaciones de equilibrio para multicomponente se manejan generalmente en forma algebraica.

Los conceptos de *temperatura de punto de rocío* y de *temperatura de punto de burbuja* revisten particular importancia para el estudio del equilibrio vapor-líquido en sistemas de múltiples componentes.

2.2.5.1- Temperatura de punto de burbuja.

(Himmelblau, 1997)

La temperatura de punto de burbuja es la temperatura a la cual empieza a vaporizar una mezcla líquida a una presión determinada. Un líquido en estas condiciones puede considerarse en equilibrio con una fracción infinitesimal del vapor, desprendido de éste.

Para calcular la temperatura de punto de burbuja (dada la presión total y la composición del líquido) podemos escribir:

$$\sum K_i x_i = 1 \quad [2.16]^3$$

donde cada una de las K_i son función exclusivamente de la temperatura para cada uno de los componentes. Como K aumenta con la temperatura, la ecuación [1.18] sólo tiene una raíz positiva. Usando métodos numéricos matemáticos adecuados se puede determinar con precisión el valor numérico de esta temperatura.

En el caso de una disolución ideal, la ecuación [2.16] se convierte en:

$$P = \sum p_i^* x_i \quad [2.17]^3$$

Esta ecuación es aplicable para sistemas no ideales siempre que sean corregidos con el adecuado coeficiente de actividad para cada componente.

Se puede aplicar la ecuación de Antoine, poniendo de este modo la presión de vapor en función de las constantes de Antoine y de la temperatura de burbuja.

Así pues, la temperatura de punto de burbuja se encuentra suponiendo una temperatura inicial, determinando los cocientes de equilibrio para cada componente y ajustando hasta que el resultado sea igual a uno o bien usando la ecuación de Antoine mediante cálculo iterativo.

2.2.5.2- Temperatura de punto de rocío.

(Himmelblau, 1997)

La temperatura punto de rocío es aquella a la cual una mezcla de vapores empieza a condensar a una presión dada. Puede considerarse que el vapor se encuentra en equilibrio con una porción infinitesimal del líquido condensado. Entonces, de la definición de K obtenemos:

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} \quad [2.18]^3$$

y como sabemos que $\sum x_i = 1$ en la fase líquido, obtenemos:

$$\sum \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad [2.19]^3$$

El modo de operar y calcular la temperatura de punto de rocío es el mismo que el modo de calcular la temperatura de punto de burbuja, utilizando métodos iterativos.

2.2.5.3- Aplicación a sistemas no ideales.

(Hengstebeck, 1964)

Es difícil expresar de forma cuantitativa la no idealidad de un sistema multicomponente. En el caso extremo serán necesarios $n-1$ parámetros de composición para cada componente en un sistema de múltiples componentes para definir el coeficiente de actividad y el coeficiente de equilibrio. Las ecuaciones son en la mayoría de los casos muy difíciles de aplicar.

En muchos sistemas con varios componentes no ideales algunos de ellos forman soluciones ideales entre sí, pudiendo combinar esos componentes para obtener expresiones de coeficientes de actividad. Hay que aplicar este método de cálculo de los coeficientes de actividad con cautela debido a que los coeficientes calculados pueden diferir con los reales.

Otros procedimientos de cálculo de las propiedades de equilibrio de sistemas no ideales son las correlaciones de coeficientes de actividad:

- Correlación de **Chao-Seader**.
- Ecuación de **Van de Laar**.
- Ecuación de **Wilson**.
- Ecuación **NRTL**.
- Ecuación **UNIQUAC**.
- Métodos de contribución de grupos y modelo **UNIFAC**.

3- OPERACIONES DE DESTILACIÓN.

(Hengstebeck, 1964)

Es complejo describir de manera precisa el concepto de operación de destilación debido a la gran variedad de operaciones que existen. Estas operaciones se llevan a cabo en columnas o torres cilíndricas cuyos tamaños varían en función de las necesidades de la operación. Generalmente en la parte inferior de la columna encontramos una fuente de calor y en la parte superior de la misma dispositivos de condensación. Entre las múltiples diferencias que existen entre este tipo de operaciones la más significativa es la distinción entre operaciones continuas e intermitentes o por lote. La mayor parte de las operaciones comerciales son continuas y en estas nos centraremos.

3.1- DESTILACIONES CONTINUAS DE UN SOLO PASO.

(Hengstebeck, 1964)

Las operaciones continuas de un solo paso son las más sencillas que se encuentran. Su fundamento está en la vaporización parcial de una carga líquida en una sola etapa de equilibrio. Generalmente el vapor se separa del líquido remanente en un recipiente cilíndrico llamado *tambor de flash*. De manera semejante, una alimentación de vapor puede ser condensada parcialmente.

El control sobre el proceso es precario, por esto las operaciones continuas de un solo paso no se usan habitualmente como sistemas de separación primarios, reservándose su uso para operaciones auxiliares tal como pueden ser la condensación parcial de vapores del domo de una columna de destilación cuando la operación no sea económicamente costeable o la vaporización parcial en un precalentador antes de cargar la alimentación en una columna de destilación.

Estas operaciones también reciben la denominación *vaporizaciones súbitas* o *vaporizaciones súbitas de equilibrio*.

En la siguiente figura se muestra una operación de vaporización súbita característica.

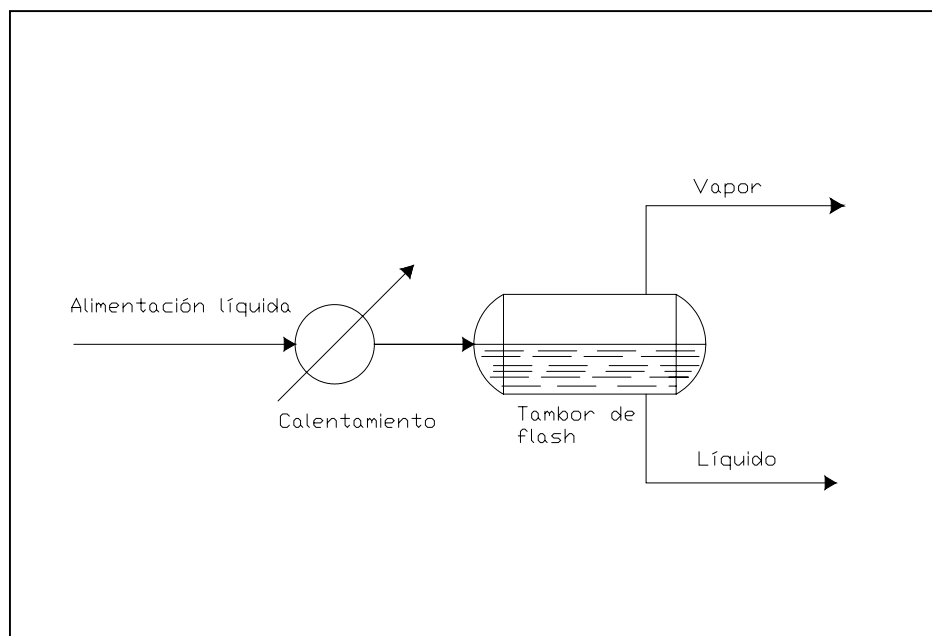


FIGURA 2.8. Destilación continua de un solo paso. Vaporización súbita de equilibrio. (Fuente: Hengstebeck, 1964).

3.2- DESTILACIONES CONTINUAS CON VARIAS ETAPAS.

Anteriormente se comentaba que las operaciones en varias etapas se llevan a cabo en columnas cilíndricas o “torres de destilación” a través de las cuales fluyen vapores y líquidos a contracorriente a través de los aditamentos internos que aseguran la transferencia de masa entre las dos corrientes.

La alimentación puede ser introducida en la columna por distintos puntos de la columna dependiendo de las condiciones del fluido a destilar así como de las circunstancias. Los productos se retiran por la parte superior en

forma de vapor y del fondo de la columna en forma de líquido, en ocasiones también se retiran productos de la parte intermedia de la misma.

En el caso más habitual se suministra calor de vaporización en la parte inferior de la columna mediante un rehervidor en el que la mezcla se vaporiza parcialmente, haciendo pasar una parte del fluido de regreso al fondo de la columna en forma de vapor y retirando los productos en fase líquida.

Los vapores retirados de la parte superior de la columna generalmente se condensan, reinyectando una parte del condensado de regreso a la columna, denominándose esta fracción *reflujo*.

En principio puede parecer ilógico separar una carga en dos corrientes, una de vapores y otra de líquidos para posteriormente hacer regresar una parte de cada una de ellas de nuevo a la zona de separación. A continuación se justifica el uso de estas corrientes de rehervido y de reflujo.

Justificación del uso de rehervido y reflujo.

Considérese un sistema continuo de un solo paso como el que se muestra en la FIGURA 2.8. Este sistema se opera para separar un cincuenta por ciento de producto ligero de una mezcla binaria. Supóngase que no se consigue el tanto por ciento de separación deseado. Podría conseguirse una fracción más concentrada cargando el producto concentrado obtenido de la fase en una segunda fase, repitiendo el proceso hasta conseguir la concentración deseada. Sin embargo, se obtendrían grandes cantidades de productos intermedios, disminuyendo en gran medida el rendimiento del producto destilado.

Si se comparan la alimentación a una de las etapas y los productos de las etapas contiguas se puede encontrar que el líquido de la etapa superior tiene una composición semejante a la de la carga en la etapa inferior.

Partiendo de esta observación se puede tratar de mejorar el rendimiento del sistema combinando cada líquido intermedio con la alimentación a la etapa inmediata inferior. Aplicando esta nueva modificación, eventualmente toda la alimentación original se separaría en los productos superior e inferior, logrando unos altos rendimientos. Sin embargo el equipo sería demasiado caro, dado que tendríamos que suministrar y sustraer calor en la entrada y la salida de cada una de las etapas respectivamente, por tanto los consumos de energía serían elevados.

Se podría efectuar una nueva modificación permitiendo que el vapor de cada etapa se mezcle directamente con el líquido de la etapa inmediatamente superior. Este cambio elimina todo el equipo de calentamiento y condensación intermedio sin afectar a las condiciones de las corrientes; el líquido y el vapor que salen de cada una de las etapas estarán en equilibrio mutuo. Por tanto el calor de vaporización es reutilizado tantas veces como etapas haya.

Este mismo proceso descrito para la concentración del componente ligero como producto en el domo puede ser aplicado para el componente pesado en el fondo de la columna.

La siguiente figura muestra de manera esquemática el razonamiento expuesto en este apartado.

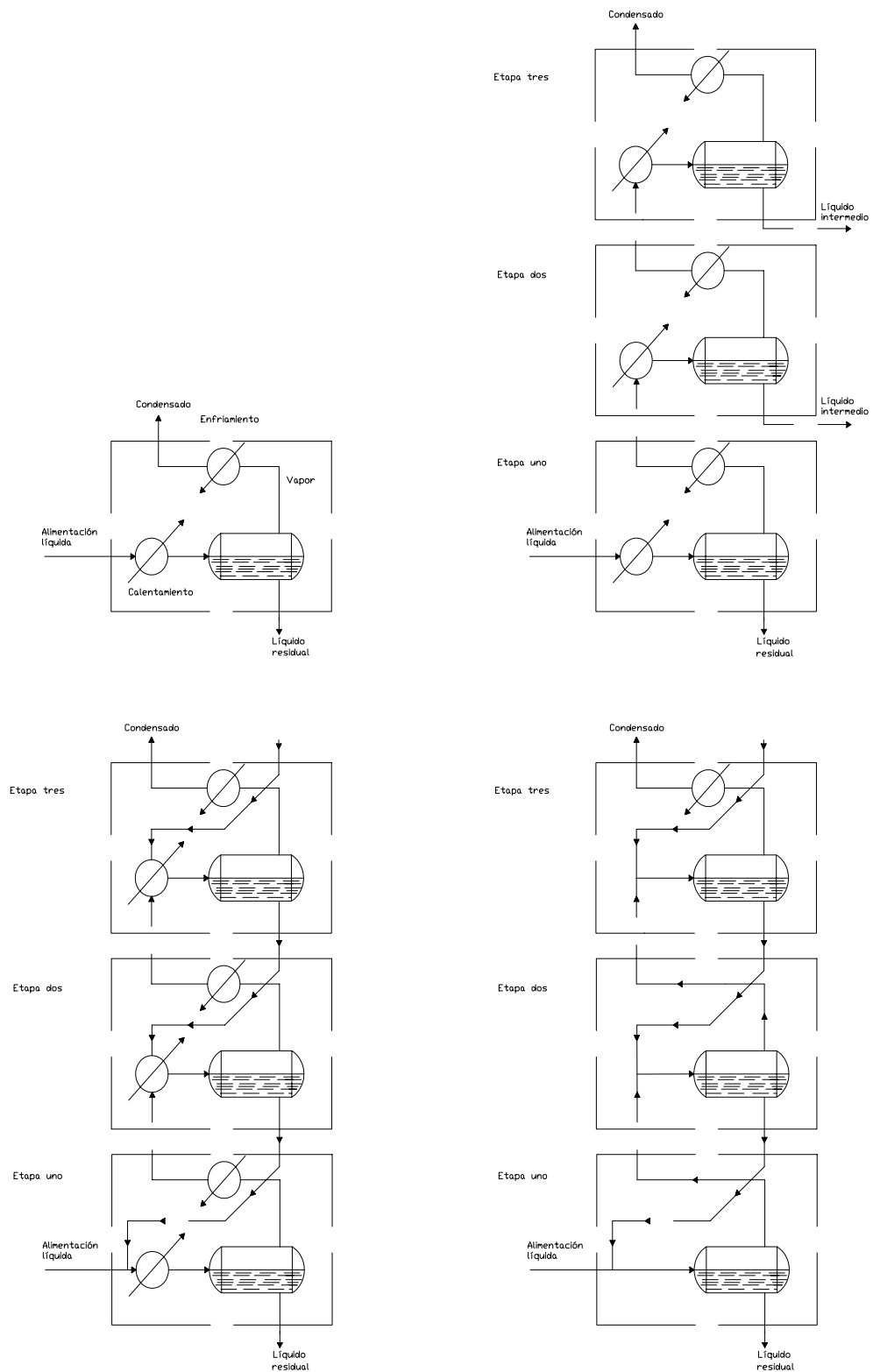


FIGURA 2.9. Análisis de una destilación continua en etapas múltiples.
(Fuente: Hengstebeck, 1964)

Etapas de rectificación y de agotamiento.

Denominamos etapas de rectificación a aquellas etapas que se encuentran sobre la entrada de la alimentación. Estas etapas se caracterizan porque en ellas el fluido se enriquece en el componente más volátil mientras que se empobrece en el componente menos volátil.

Denominamos etapas de absorción a aquellas etapas que se encuentran bajo la entrada de la alimentación y que se caracterizan porque en ellas el fluido se enriquece en el componente menos volátil, empobreciéndose en el más volátil.

Existen operaciones de destilación en las que sólo acontecen etapas de rectificación o de absorción.

Al aumentar la altura de la columna aumentará proporcionalmente el número de etapas de equilibrio de la operación.

3.3- PRESIÓN DE DESTILACIÓN.

(Hengstebeck, 1964)

Las destilaciones comerciales se llevan a cabo en un amplio rango de presiones. Los principales factores considerados para fijar las presiones son las volatilidades de los componentes de la alimentación y las temperaturas disponibles en los medios de calentamiento y de enfriamiento, que comúnmente son agua y vapor de agua. Otros factores que deben considerarse son la estabilidad térmica y las temperaturas críticas de los componentes de la alimentación.

Destilaciones ordinarias

La elección de la presión de trabajo para la mayoría de las destilaciones está influenciada por la relación entre la presión y la temperatura de ebullición de los productos.

La presión se fija lo suficientemente alta como para que el producto más ligero pueda ser al menos condensado parcialmente mediante un fluido de enfriamiento apropiado y lo suficientemente baja como para que el líquido de fondos pueda ser vaporizado parcialmente mediante intercambio de calor con un medio de calentamiento adecuado. De otro modo el reflujo y el hervido no pueden llevarse a cabo con facilidad. Cuando ambas condiciones no pueden lograrse simultáneamente, deberá usarse refrigeración para condensar el ligero o un calentador en su caso para conseguir el hervido de fondos.

Destilaciones a presión elevada

Este tipo de destilación se lleva a cabo cuando queremos llevar a cabo destilaciones de materiales altamente volátiles (gases a temperatura ambiente). En algunos casos la presión se ve limitada por la sensibilidad térmica del producto de fondos o por su temperatura crítica. En ese caso deberá usarse refrigeración para el condensado aún cuando se use la máxima presión admisible. La temperatura de fondos debe ser inferior a la temperatura crítica del producto pesado, pues de otro modo sólo existiría una fase y la destilación sería imposible. Las temperaturas críticas por lo tanto son factores limitantes.

Destilaciones a vacío

Las destilaciones a vacío se usan cuando la carga contiene productos de elevado punto de ebullición y demasiados sensibles al calor para ser destilados a presión atmosférica.

Dado que las temperaturas en el fondo de la columna son mayores, las propiedades del producto de fondos son las que generalmente determinan la presión que debe usarse. La máxima temperatura permisible, esto es, la temperatura que fija la presión, depende de las reactividades químicas y de la sensibilidad térmica de los componentes de la alimentación.

Destilación por arrastre de vapor

La destilación a vapor es una posible alternativa al uso de vacío. Una carga puede destilarse a presión atmosférica mediante el uso de inyección de vapor, el cual causará un efecto de reducción de la presión parcial de los componentes de la carga, permitiendo de este modo la vaporización a temperaturas menores a sus puntos normales de ebullición. Si el producto es inmiscible en agua, al condensar los vapores del domo de la columna, se obtendrán dos fases líquidas las cuales pueden ser separadas por decantación.

El vapor se usa en algunas operaciones comerciales, especialmente para arrastrar gases disueltos en líquidos de elevado punto de ebullición. También se usan para separar en operaciones intermitentes a pequeña escala para separar sustancias valiosas relativamente no volátiles. En la mayor parte de las operaciones comerciales el uso del vapor es más costoso que el de vacío.

4- EQUIPO PARA LA DESTILACIÓN DE ETAPAS MÚLTIPLES

(Hengstebeck, 1964)

Las destilaciones con etapas múltiples requieren una alta superficie de contacto que permita la máxima transferencia de materia entre la fase líquida descendente y la fase de vapor ascendente. Para facilitar la transferencia de materia las columnas comerciales disponen de aditamentos internos que aumentan el área interfacial. El diseño de estos

aditamentos ha evolucionado en gran medida en los últimos años, resultando muchos y variados accesorios.

Convencionalmente los aditamentos internos se pueden agrupar en dos grandes bloques: platos y empaques.

4.1- PLATOS DE DESTILACIÓN.

(Hengstebeck, 1964)

Un plato de destilación es una placa horizontal que mantiene una acumulación de líquido descendente por lo general de algunos centímetros de espesor a través de la cual fluye el vapor ascendente. Para permitir el paso de vapor el plato dispone de aberturas o dispositivos que permiten dicho avance.

Según el diseño, el líquido puede fluir por las aberturas anteriormente mencionadas, o a través de una o varias “bajantes” verticales que conducen al plato inferior.

De modo general podemos agrupar los platos de destilación en dos grandes subgrupos:

- Platos de flujo transversal
- Platos de regadera

4.1.1-Platos de flujo transversal.

(Hengstebeck, 1964)

Este tipo de plato se caracteriza fundamentalmente por permitir el paso del líquido descendente a través de bajantes.

Los vapores pasan desde el fondo de la columna hasta el domo a través de una serie de aberturas que se localizan en los platos, cruzándose con la acumulación de líquido retenida en los platos.

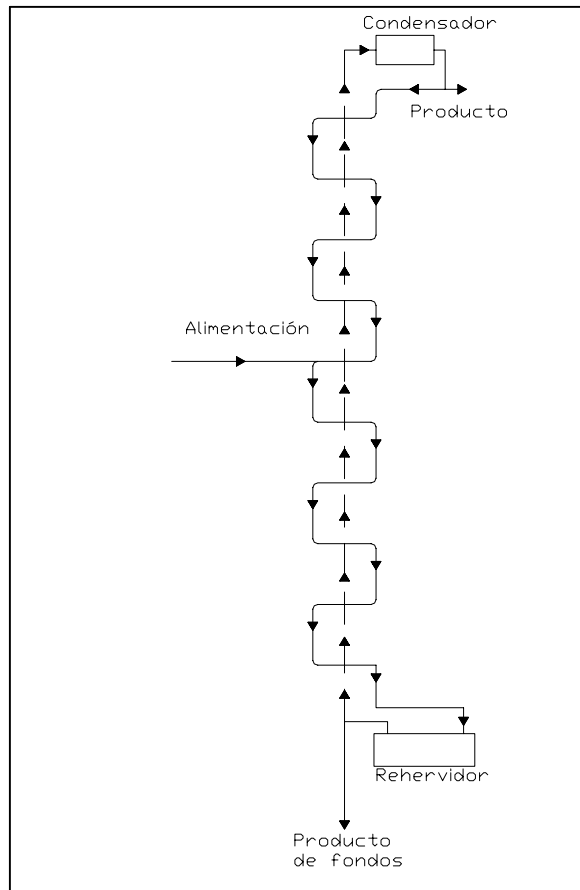


FIGURA 2.10.

Operación de una columna de múltiples etapas equipada con platos de flujo transversal. (Fuente: Hengstebeck, 1964)

Morfología de los platos.

- La bajante suele formarse prolongando la placa del reborde de derrame hasta un punto cercano al plato inferior.
- La mayor parte de los platos de flujo transversal se dotan de vertederos de salida para asegurar que se mantenga el nivel del líquido en éste.
- Pueden usarse tubos circulares como bajantes. En este caso han de ser ubicadas de tal modo que tengan un pequeño límite que permita la acumulación de fluido.

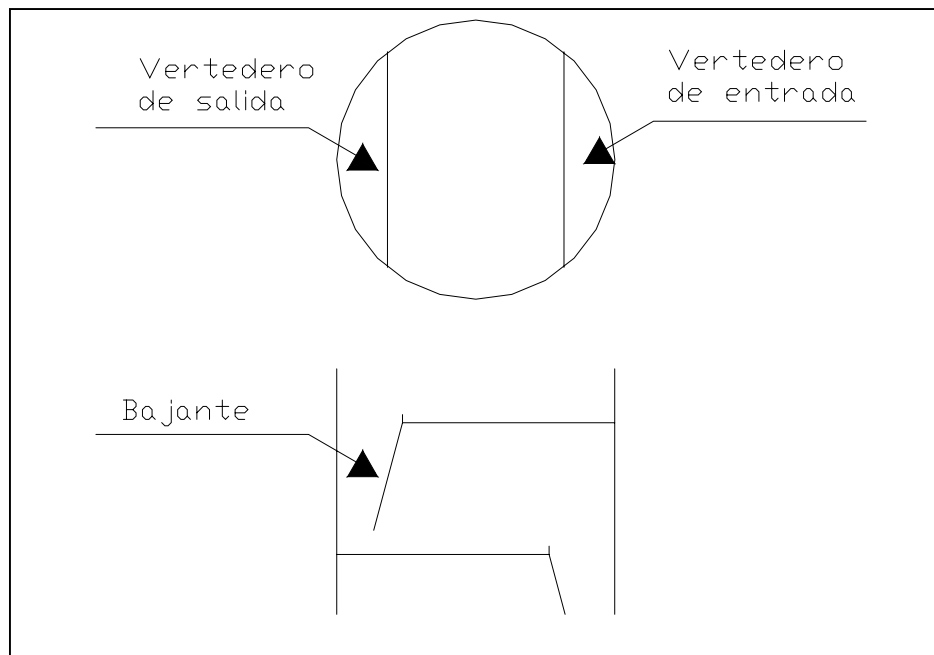


FIGURA 2.11. Bajantes y vertederos típicos. (Fuente: Hengstebeck, 1964)

Tipos de platos de flujo transversal

- Platos de cachuchas de burbujeo
- Platos perforados
- Platos de válvulas
- Platos Uniflux
- Platos Cascade
- Platos Venturi
- Platos Montz
- Platos Kittel

Todos estos tipos de platos presentan la característica común de permitir el paso del líquido mediante bajantes, difiriendo en el modo en que el vapor ingresa en cada plato superior.

4.1.2-Platos de regadera.

(Hengstebeck, 1964)

Los platos de tipo regadera son característicos por no utilizar bajantes para permitir el paso del líquido descendente. Su funcionamiento se fundamenta en el equilibrio hidrostático del líquido descendente y el vapor ascendente. El nivel de líquido en el plato crece hasta que su altura hidrostática balancea la caída de presión del vapor a través de las aberturas del plato y el nivel del líquido. Si su funcionamiento es óptimo dan lugar a un flujo real a contracorriente entre el líquido y el vapor, ya que ambos fluyen por los mismos orificios o dispositivos.

Tipos de platos de flujo transversal.

- Platos turbogrid. Formados por ranuras angostas y largas que se extienden por la placa
- Platos Ripple. Son platos corrugados perforados con orificios de diámetro de menos de un centímetro de espesor, de tal modo que el vapor pasa por los salientes corrugados mientras que el líquido lo hace por los valles.

4.2- EMPAQUES.

(Hengstebeck, 1964)

Los empaques son aditamentos internos no clasificables como platos que promueven la formación de acumulaciones de líquido a través de los cuales burbujea el vapor. Las columnas empacadas se usan generalmente para destilar corrientes corrosivas o que por tener puntos de ebullición muy cercanos requieren demasiadas etapas de equilibrio. También son utilizadas en los casos en los que la caída de presión así como el tiempo de residencia del fluido deban ser bajos, como por ejemplo en la destilación de productos termosensibles.

Los empaques se dividen en dos grandes subgrupos: empaques de uso general y empaques de alta eficiencia.

4.2.1-Empaques de uso general.

(Hengstebeck, 1964)

Los empaques de uso general se utilizan en aquellos procesos en los que es necesario un número relativamente pequeño de etapas de equilibrio. De manera general podemos subdividir este tipo de empaques en dos grupos: anillos y sillas. Se pueden encontrar empaques de este tipo más especializados como pueden ser los empaques Goodloe o Spraypak.

- **Anillos.**

Los anillos son cilindros huecos con igual altura que diámetro. Su tamaño oscila desde menos de un centímetro hasta unos quince centímetros. Este tipo de empaque se arroja *al azar* en el lecho de la columna de destilación. Existe una gran variedad de anillos, entre los que destacan los anillos Rasching, Lessing, Pall...

- **Sillas**

Las sillas ocasionalmente presentan menores caídas de presión que los anillos, sin embargo son menos resistentes y su precio es más elevado.

- **Empaques Goodloe y Spraypak**

Son característicos por fabricarse con láminas extendidas de metal corrugado, presentando aberturas en forma de celda. Tienden a producir una distribución uniforme del fluido, requiriéndose un diámetro menor que el requerido en el uso de platos de destilación.

4.2.2-Empaques de alta eficiencia.

(Henley y Seader, 1988)

Los empaques de alta eficiencia se han desarrollado en los últimos años a escala comercial. Generalmente están fabricados con materiales metálicos laminados y presentan gran cantidad de conformaciones. Su característica principal es la baja caída de presión que presentan así como su alta superficie de contacto entre ambas fases.

Entre otros, destacan:

- Empaques Stedman
- Empaques de mallas
- Empaques Cannon de metal multiperforado
- Sulzer BX
- Max Pak
- Koch-Glitsch BX

Estos empaques presentan una alta superficie de contacto líquido-vapor y una alta eficiencia, pero presentan como inconveniente su precio.

4.3- COLUMNAS DE RELLENO ANTE COLUMNAS DE PLATOS.

(Henley y Seader, 1988)

La diferencia de costes entre las columnas de platos y de relleno no es demasiado grande, aunque sí hay que destacar que el precio de los rellenos es ligeramente mayor.

La eficacia de las columnas de relleno disminuye con el aumento del diámetro, mientras que en las columnas de platos ocurre exactamente lo contrario.

Condiciones que favorecen la aplicación de columnas de relleno:

- Columnas de pequeño diámetro
- Medios corrosivos
- Destilaciones críticas a vacío, donde son imprescindibles bajas caídas de presión.
- Bajas retenciones de líquido en caso de que el material sea térmicamente inestable.
- Líquidos que forman espuma, ya que en este tipo de columna la agitación es menor.

Condiciones que favorecen a las columnas de platos:

- Cargas variables de líquido y/o vapor.
- Necesidad de utilizar serpentines de refrigeración en la columna.
- Presiones superiores a las atmosféricas.
- Bajas velocidades del líquido.
- Gran número de etapas y/o diámetro.
- Elevados tiempos de residencia del líquido.
- Posible ensuciamiento, los platos son más fáciles de limpiar.
- Existencias de esfuerzos térmicos o mecánicos que puedan provocar la rotura del relleno.

5- CRITERIOS DE PROPIEDADES FÍSICAS PARA LA SELECCIÓN DEL SEPARADOR.

(Henley y Seader, 1988)

Un problema de separación industrial puede estar definido en función de la alimentación del proceso y de las especificaciones de los productos deseados.

Para la selección de las operaciones preferidas tendremos en cuenta tanto los flujos de entrada, los de salida así como las composiciones y propiedades físico-químicas de las mismas. Estas propiedades incluyen las de las especies puras (temperatura normal de ebullición, punto crítico, densidad del líquido, punto de fusión y presión de vapor), así como aquellas en las que interviene un disolvente o algún agente material de separación – AMS- (difusividad del líquido, solubilidad del gas y solubilidad del líquido). Por otra parte, si se ha de operar a temperaturas elevadas son importantes los datos sobre estabilidad térmica.

5.1- OTROS FACTORES EN LA ELECCIÓN DEL SEPARADOR.

(Henley y Seader, 1988)

La elección final estará determinada por factores tales como:

- Diseño de ingeniería y desarrollo. Si la operación es una de las ya establecidas se puede adquirir el equipo de diseño mecánico estándar. La diferencia de costes entre un separador convencional que utiliza equipo auxiliar normalizado y un separador no convencional que requiere desarrollo y ensayo puede ser excesiva.
- Costes fijos. Comprenden los costes del equipo y su instalación. Los costes del equipo dependen enormemente de la complejidad

geométrica, de los materiales de construcción y de las condiciones de operación que ha de soportar.

- Costes de operación. Tendremos en cuenta costes de mano de obra, mantenimiento, depreciación y control de calidad. El coste de las materias primas es con frecuencia la principal partida de los gastos de operación. Por tanto es de vital importancia que el separador sea capaz de operar de acuerdo con la eficacia del diseño.
- Operabilidad. Aunque no existen criterios distintivos para lo que constituye el diseño de un separador operable o no operable, la experiencia y el criterio de los ingenieros y operadores de planta debe tenerse muy en cuenta.
- Seguridad. Debemos cuantificar el riesgo que pueda suponer la operación. Por ejemplo, a la destilación a vacío de componentes combustibles implica un riesgo al que deberá asignarse una cantidad monetaria determinada.
- Factores ambientales y sociales. La visión de la ingeniería no debe contemplar solamente normas actuales sino que debe anticiparse al futuro. Lo más barato no es necesariamente lo mejor a largo plazo.

5.2- SEPARADORES BASADOS EN EL CONTACTO CONTINUO ENTRE FASES.

(Henley y Seader, 1988)

Los grandes separadores de la industria química son principalmente unidades de platos o etapas discretas. Sin embargo, en equipo de tamaño pequeño, una forma frecuente consiste en una columna vertical que

contiene un lecho fijo que es mojado por una fase líquida descendente y que de forma continua entra en contacto con la fase de vapor ascendente. Se han desarrollado rellenos y empaques que proporcionan grandes interfaciales para lograr un adecuado contacto entre fases.

El equipo que opera en contacto continuo de fases no puede ser correctamente representado como un conjunto de etapas de equilibrio, sino que los procedimientos de diseño están generalmente basados en las velocidades de transferencia de materia que se integran para la altura de la fase que contacta.

Dos suposiciones clave que simplifican los cálculos de diseño son:

- Suponer ausencia de gradientes radiales de velocidad, temperatura y composición.
- La difusión axial tanto de energía calorífica como de materia es despreciable, esto es, el mecanismo de transporte predominante en la dirección axial es el flujo global.

En algunos casos es conveniente determinar la altura equivalente a una etapa teórica, pudiendo de esta manera trabajar con etapas teóricas o de equilibrio.

Bibliografía:

[1] R.J. Hengstebeck. Destilación: Principios y métodos de diseño. Compañía Editorial Continental 1964.

[2] E.J. Henley y J.D. Seader. Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química. Reverté 1988.

[3] David M. Himmelblau. Principios básicos y Cálculos en Ingeniería Química. Pearson 1997.

[4] Joaquín Ocón García, Gabriel Tojo Barreiro (1967) Problemas de Ingeniería Química. Operaciones básicas.