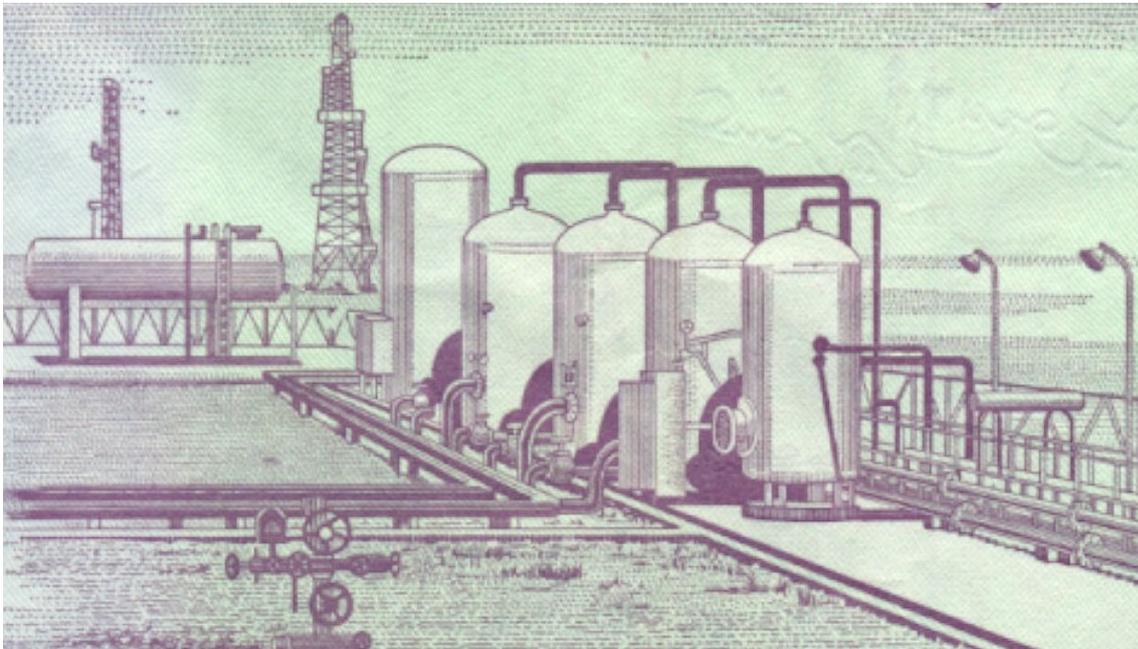


# APUNTES DE OPERACIONES DE SEPARACIÓN POR TRANSFERENCIA DE MATERIA I

Otoño 2014



**Santos Galán Casado**

**DIQUIMA Tecnología Química  
Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales  
Universidad Politécnica de Madrid**

# Índice

<b>Prólogo</b>	<b>I</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1-1</b>
1.1. Clasificación de las operaciones de separación . . . . .	1-2
1.1.1. Separaciones mecánicas . . . . .	1-2
1.1.2. Separaciones por transferencia de materia . . . . .	1-3
1.2. Modos de operación . . . . .	1-5
1.3. Medida de la separación . . . . .	1-5
1.4. Selección de procesos de separación . . . . .	1-6
1.5. Modelos . . . . .	1-7
1.5.1. Mezcladores . . . . .	1-9
1.5.2. Divisores de flujo . . . . .	1-9
1.5.3. Separadores . . . . .	1-9
<b>2. Equilibrio de fases</b>	<b>2-1</b>
2.1. Representación de datos de equilibrio L/V . . . . .	2-1
2.1.1. Sistemas binarios . . . . .	2-1
2.1.2. Sistemas ternarios . . . . .	2-11
2.1.3. Otros sistemas multicomponente . . . . .	2-15
2.1.4. Fuentes de datos de equilibrio L/V . . . . .	2-17
2.1.5. Sistemas multifásicos . . . . .	2-20
2.1.6. Sistemas líquido/gas. Absorción . . . . .	2-20
2.2. Cálculo gráfico elemental de equilibrio L/V . . . . .	2-21
2.3. Equilibrio de fases en sistemas multicomponente . . . . .	2-24
2.3.1. Relación de equilibrio . . . . .	2-25
2.3.2. Ecuaciones para el cálculo de equilibrio . . . . .	2-27
2.3.3. Cálculo algebraico del equilibrio bifásico . . . . .	2-28

<b>3. Sistemas multietapa</b>	<b>3-1</b>
3.1. Modelos de sistemas multietapa	3-3
3.1.1. Disposiciones de flujo	3-4
3.1.2. Análisis de grados de libertad	3-6
3.2. Solución del sistema de ecuaciones	3-10
3.2.1. Diseño y simulación	3-11
3.3. Reflujo	3-12
<b>4. Destilación binaria</b>	<b>4-1</b>
4.1. Importancia industrial de la destilación	4-1
4.2. Destilación binaria	4-2
4.3. Método de Sorel	4-3
4.4. Método de Lewis (1922)	4-6
4.5. Método de McCabe-Thiele (1925)	4-7
4.5.1. Hipótesis del método	4-7
4.5.2. Elementos del diagrama	4-7
4.5.3. Construcción del diagrama	4-15
4.5.4. Plato de alimentación óptimo	4-16
4.5.5. Pinzamientos	4-16
4.5.6. Relación de reflujo mínima	4-18
4.5.7. Reflujo total y número mínimo de etapas	4-18
4.5.8. Condensadores	4-19
4.5.9. Hervidores	4-20
4.5.10. Cargas térmicas en los cambiadores	4-20
4.6. Eficacia de platos	4-21
4.6.1. Estimación de eficacias de etapa	4-22
<b>5. Elementos internos e hidráulica</b>	<b>5-1</b>
5.1. Tipos de platos	5-1
5.2. Diseño de platos	5-7
5.3. Fenómenos hidráulicos en el plato	5-8
5.3.1. Límites de operación para un plato	5-8
5.3.2. Arrastre	5-9
5.3.3. Pérdida de carga	5-11
5.3.4. Goteo	5-14
5.3.5. Altura de líquido en el vertedero	5-14
5.3.6. Disposición de flujo. Gradiente hidráulico	5-14
5.4. Diseño de platos perforados	5-17
<b>6. Cálculo de destilación multicomponente</b>	<b>6-1</b>
6.1. El problema de diseño	6-1
6.1.1. Especificación de la separación	6-2
6.2. Presión de la columna	6-3
6.3. Métodos aproximados	6-4
6.3.1. Ecuación de Fenske: número mínimo de etapas	6-5

6.3.2.	Método de Underwood para el reflujo mínimo . . . . .	6-6
6.3.3.	Correlación de Gilliland para el reflujo y número de etapas reales . . . . .	6-7
6.3.4.	Etapas de alimentación óptima . . . . .	6-8
6.4.	Métodos de cálculo rigurosos para destilación multicomponente . . . . .	6-18
6.4.1.	Interpretación de resultados de simulación . . . . .	6-20
6.4.2.	Cálculo riguroso con simulador . . . . .	6-25
6.5.	Sistemas ternarios . . . . .	6-48
6.5.1.	Líneas de destilación . . . . .	6-49
6.5.2.	Límites para la separación a reflujo total . . . . .	6-54
<b>7.</b>	<b>Secuencias de destilación y destilaciones especiales</b>	<b>7-1</b>
7.1.	Secuencias de destilación para mezclas zeotrópicas multicomponente . . . . .	7-1
7.1.1.	Columnas laterales . . . . .	7-2
7.2.	Separación de mezclas azeotrópicas. Destilaciones especiales . . . . .	7-5
7.3.	Destilación azeotrópica heterogénea . . . . .	7-6
7.4.	Destilación extractiva . . . . .	7-8
7.5.	Destilación con sales . . . . .	7-10
7.6.	Destilación con cambio de presión . . . . .	7-11
7.7.	Destilación reactiva . . . . .	7-12
7.8.	Destilación azeotrópica homogénea . . . . .	7-12
7.8.1.	Separaciones sin atravesar líneas frontera . . . . .	7-12
7.8.2.	Separaciones con cruce de líneas frontera . . . . .	7-13
<b>8.</b>	<b>Extracción líquido-líquido</b>	<b>8-1</b>
8.1.	Equilibrio de fases en sistemas líquido/líquido . . . . .	8-3
8.2.	Equipos . . . . .	8-13
8.2.1.	Mezcladores-sedimentadores . . . . .	8-13
8.2.2.	Columnas sin agitación . . . . .	8-15
8.2.3.	Columnas pulsantes (o pulsadas) . . . . .	8-17
8.2.4.	Columnas con agitadores rotativos . . . . .	8-18
8.2.5.	Centrífugas . . . . .	8-21
8.3.	Selección de equipos y disolvente . . . . .	8-24
8.3.1.	Selección de equipos . . . . .	8-24
8.3.2.	Selección de disolventes . . . . .	8-26
8.4.	Cálculo . . . . .	8-30
8.4.1.	Método gráfico de Hunter-Nash para diagramas triangulares . . . . .	8-30
8.4.2.	Mínimo caudal de disolvente . . . . .	8-32
8.4.3.	Máximo caudal de disolvente . . . . .	8-33
8.4.4.	Máximo porcentaje de soluto . . . . .	8-34
8.4.5.	Diagramas triangulares rectangulares . . . . .	8-34
8.4.6.	Diagrama $xy$ . . . . .	8-34

<b>9. Lixiviación</b>	<b>9-1</b>
9.1. <i>Equilibrio</i> en lixiviación . . . . .	9-1
9.1.1. Factores que influyen en la operación . . . . .	9-5
9.2. Equipos . . . . .	9-6
9.2.1. Operación por lotes . . . . .	9-6
9.2.2. Operación en continuo . . . . .	9-6
9.3. Cálculo . . . . .	9-19
<b>10. Destilación discontinua</b>	<b>10-1</b>
10.1. Destilación diferencial . . . . .	10-2
10.1.1. Mezclas binarias . . . . .	10-2
10.1.2. Mezclas ternarias. Curvas de residuo líquido . . . . .	10-5
10.2. Destilación por lotes de sistemas binarios . . . . .	10-12
10.2.1. Operación con reflujo constante . . . . .	10-13
10.2.2. Operación con composición de destilado constante . . . . .	10-13
10.2.3. Consumo energético . . . . .	10-14
<b>A. Elementos para la representación de datos de equilibrio</b>	<b>A-1</b>
A.1. Expresión de composiciones de mezclas . . . . .	A-1
A.2. Diagramas triangulares para sistemas ternarios . . . . .	A-2
A.3. Operaciones en un diagrama triangular . . . . .	A-4
A.3.1. Mezclas y separaciones: la regla de la palanca . . . . .	A-4
A.3.2. Mezclas con la misma relación de composiciones entre dos componentes . . . . .	A-6
A.3.3. Mezclas con la misma relación de composiciones entre un componente y los restantes . . . . .	A-6
A.3.4. Composición en base libre de uno de los componentes . . . . .	A-6

# Prólogo

Este curso trata sobre las técnicas utilizadas para separar una mezcla en sus componentes, fundamentalmente en la escala y ámbito de la industria de procesos.

La formación de los ingenieros químicos parece la más apropiada para abordar estos problemas que cada vez se estudian con más detalle y son más importantes en el entorno competitivo en que vivimos, por lo que parece apropiado abrir el currículum actual de forma que los estudiantes de las próximas promociones dispongan de las herramientas necesarias para abordar las nuevas tareas que están llamados a resolver, ahondando en los principios básicos sin constreñirse únicamente a los problemas típicos de la industria química.

Otra de las tendencias que, aunque apuntada ya en los años ochenta por King, no ha llegado a implantarse con decisión en los programas de este tipo de asignaturas es la perspectiva del proceso en el tratamiento de las operaciones de separación. Si bien se puede —y cuando se estudia con cierta profundidad se debe— desarrollar de forma independiente cuando se tienen los conocimientos de las operaciones unitarias, es importante incorporar desde el comienzo de su aprendizaje la consideración de todo el sistema de separación, porque así es en la realidad y porque en el fondo constituye un extensión natural de las operaciones individuales.

La ampliación del programa típico hacia las escalas inferior y superior en un calendario tradicionalmente apretado supone un reto que la propuesta contenida en este texto intenta afrontar. La estrategia pasa por una mayor sistematización de los procesos de separación en sus fundamentos, operación, análisis y cálculo, agrupando los múltiples elementos comunes y reduciendo el estudio individual.

Con respecto al cálculo, el desarrollo de las herramientas informáticas es ya suficiente para no dedicar una parte substancial de los cursos al estudio de métodos que normalmente no se van a utilizar en la vida profesional. Como, lógicamente, el ingeniero debe conocer el fundamento de los programas de cálculo que utiliza, la idea es profundizar —relativamente, ya que en realidad es un campo de especialistas— en el detalle de unos pocos ejemplos representativos. La introducción de los conceptos se puede hacer con métodos gráficos tradicionales y el estudio de casos de más interés con programas de simulación.

Como en otras disciplinas técnicas y científicas, en ingeniería química se puede observar la siguiente forma de atacar los problemas y que será la que utilizemos en este curso:

1. En primer lugar se trata de conocer el fenómeno físico tal como se produce en la naturaleza, de forma cualitativa y cuantitativa. Esta última se traduce en medidas experimentales que pueden presentarse en forma de tablas o gráficas.

Cuanto mayor y a más bajo nivel sea nuestro conocimiento, mayores oportunidades tendremos tanto para el análisis como el diseño. No obstante, esta amplitud y profundidad conlleva una mayor complejidad.

2. La forma operativa de aprovechar nuestro conocimiento, además del ‘modelo mental’ con el que cada uno entiende un hecho, es el uso de modelos matemáticos. Los modelos matemáticos representan las relaciones cuantitativas y las formas espaciales del mundo real. Las matemáticas se abstraen de todo lo que no es relación cuantitativa y forma espacial, por lo que sólo representan una parte del mundo real.

Hay muchos tipos de modelos matemáticos y formular uno adecuado (modelar) no es una tarea mecánica en muchos casos. Dentro de las posibles clasificaciones podemos distinguir entre modelos ‘teóricos’ y ‘empíricos’. Los primeros se construyen en base a principios teóricos que describen el mecanismo físico que interviene, mientras que los segundos se limitan a ajustar los datos experimentales a una función matemática general.

Aunque en ocasiones es práctico o imprescindible utilizar los empíricos, la utilidad principal de un modelo es que nos permite entender lo que ocurre (describiendo la interacción de las variables del sistema) y esto implica el uso de los teóricos. En el aspecto cuantitativo, los teóricos permiten hacer predicciones con más garantías que los empíricos, afectados por el llamado ‘efecto acantilado’ que advierte del peligro de utilizar el modelo fuera del rango de medidas en el que se dedujo.

3. Finalmente, una vez planteado el modelo, nuestros análisis y diseños se suelen concretar en la solución de un problema matemático. En su mayor parte se trata de sistemas de ecuaciones no lineales, algebraicas, diferenciales o mezclas de ellas, cuya solución requiere técnicas específicas.

En un nivel distinto, el estudio de las diferentes operaciones desarrolla una intuición sobre su funcionamiento y un conjunto de patrones de razonamiento de tipo cualitativo, que no obstante, se debe ser capaz de cuantificar con las herramientas descritas.

# Introducción



Las llamadas plantas químicas pueden verse en una primera aproximación como instalaciones en las que a partir de unas materias primas, que de diferentes formas se acondicionan, mediante reacción química y posteriores operaciones de tratamiento se consiguen los productos deseados.

Las operaciones mencionadas antes y después de la reacción son fundamentalmente mezclas, separaciones, intercambios térmicos y todo lo relacionado con el movimiento de las distintas materias.

Dentro de las operaciones de separación se pueden distinguir las *mecánicas* que aprovechan la existencia de heterogeneidades en la mezcla de partida tales como la diferencia de tamaños de partículas o la presencia de varias fases. Cuando la mezcla de partida es homogénea, la separación se debe producir al nivel molecular y entonces hablamos de separaciones por *transferencia de materia*. Como estas últimas suelen ser más costosas, lo normal es separar mecánicamente todo lo que sea posible antes de pasar a ellas, que son de las que trata este texto.

Otras instalaciones en las que no hay reacciones químicas o éstas no constituyen un elemento fundamental contienen muchos de los equipos que en las químicas se encuentran antes y después de los reactores. Dado que muchas de ellas operan en modo continuo se las denomina *plantas de proceso*, término que comprende también las químicas, siendo quizá las más conocidas las de producción de energía.

En otras escalas, con otros equipos y nombres, las separaciones por transferencia de materia se encuentran en numerosos ámbitos de la vida como la depuración de efluentes, la obtención de agua potable, la preparación de un café o el lavado de la ropa. En los riñones se separan de la sangre los productos de deshecho del metabolismo a través de una membrana. Las técnicas de análisis químico y bioquímico se basan con frecuencia en la separación de los distintos componentes de una mezcla, siendo ejemplos la cromatografía o la electroforesis. En una escala algo mayor en química se realizan también separaciones preparativas para purificar compuestos.

El avance en las técnicas de separación ha sido paralelo al desarrollo de la civilización humana. La capacidad técnica para separar metales de cierta pureza de los minerales fue tan significativa en la historia que se usan nombres como Edad del Hierro para denominar periodos de tiempo. La sal, obtenida entre otras formas por evaporación del agua del mar, llegó a ser tan importante que el estado se reservaba el monopolio de su comercialización. El etanol, la droga característica del mundo occidental —cuya

influencia en la hegemonía en el planeta de esta cultura quizá no ha sido del todo valorada— y con un importante simbolismo en las religiones cristianas, se concentra por destilación de mezclas fermentadas. El uso del petróleo a gran escala a comienzos del siglo XX como fuente de energía llevó aparejado el avance de las técnicas industriales de separación de sus componentes. La energía nuclear parte de la difícil concentración de isótopos, escasamente presentes en la naturaleza. Y la supervivencia de los seres humanos en recintos como submarinos, naves o estaciones espaciales depende entre otras cosas de las separaciones que permiten reciclar los productos del metabolismo, poniendo de manifiesto que esos procesos ocurren también en la biosfera y que su alteración puede tener graves consecuencias para la vida en el planeta.

## 1.1. Clasificación de las operaciones de separación

Una operación de separación —o proceso de separación, o simplemente separación— es aquella mediante la cual una mezcla se transforma en dos o más productos de composición diferente aumentando la concentración de alguno de los componentes. La mezcla, su contraria, es la que sucede espontáneamente en la naturaleza, como manifestación del segundo principio de la termodinámica, en su tendencia a la uniformidad, al aumento de entropía. Por tanto, en los procesos de separación será necesario aportar energía.

El fundamento de las operaciones de separación es el aprovechamiento de ciertos fenómenos o condiciones en los que se produce una segregación en las composiciones. A continuación se presenta una de las posibles clasificaciones de los métodos de separación, que incluye a la mayoría de los procesos que son importantes a nivel industrial, pero que de ninguna manera es completa.

### 1.1.1. Separaciones mecánicas

#### Basados en diferencias de densidad

**Sedimentación** Es la separación de sólido y líquido por gravedad basada en la diferencia de densidad.

**Decantación** Similar a la sedimentación pero con dos líquidos inmiscibles.

**Centrifugación** Como las anteriores sustituyendo la gravedad por la fuerza centrífuga, lo que permite superar el límite impuesto por la anterior, aunque a costa de equipos más caros y un mayor gasto de energía.

#### Basados en otras propiedades

**Filtración** El filtro retiene las partículas con un tamaño superior al de los orificios del filtro, dejando pasar los fluidos y partículas de menor tamaño. Para facilitar el paso a través del filtro se puede usar la fuerza centrífuga.

**Flotación** Las burbujas que ascienden en un tanque con un líquido que contiene sólidos en suspensión son capaces de arrastrar a las partículas de uno de ellos. Esto se puede conseguir con la adición de tensioactivos que selectivamente convierten a los finos en hidrofóbicos. Al llegar a la superficie, la espuma con el sólido se separa del líquido.

**Expresión** La acción de exprimir, los líquidos fluyen y se separan de un sólido al aplicar presión.

**Precipitación electrostática** Las partículas sólidas suspendidas en una corriente gaseosa primero se cargan en un campo eléctrico para ser atraídas a continuación a placas con la carga contraria.

**Separación magnética** Las sustancias paramagnéticas son atraídas por los imanes, separándolas de las que no lo son.

### 1.1.2. Separaciones por transferencia de materia

De las separaciones por transferencia de materia o por difusión se suelen distinguir dos grupos:

- Los basados fundamentalmente en la diferencia de concentraciones en el equilibrio de dos fases.
- Los basados en la diferencia de velocidades de transferencia de materia.

También se suele distinguir entre aquellos procesos en los que se aporta energía, generando otra fase, o materia, añadiendo directamente la fase distinta, para conseguir la separación. Se suele llamar a lo aportado para separar la mezcla homogénea el *agente separador* pudiendo por tanto ser energético o másico. Si bien puede parecer que al añadir materia no se aporta energía, en realidad ésta es necesaria en el proceso global para regenerar el agente separador másico.

#### Proceso de equilibrio con aporte de energía

**Evaporación** El aporte de calor genera una fase vapor en la mezcla líquida de partida. Este vapor es mayoritariamente el componente más volátil.

**Flash por cambio de presión** En las condiciones adecuadas la reducción de presión en una mezcla líquida hace que se vaporice parcialmente, separándose los componentes en función de la diferente volatilidad.

**Destilación** En la destilación se usan más de una etapa de equilibrio líquido/vapor para conseguir una separación de componentes también basada en la diferencia de volatilidades.

**Cristalización** Por enfriamiento de una disolución líquida, o por evaporación del disolvente, se consigue la formación de cristales que concentran los componentes menos solubles.

#### Proceso de equilibrio con aporte de materia

1. Si el agente separador es un fluido:

**Absorción** La diferente solubilidad de los componentes de una mezcla gaseosa hacen que al ponerla en contacto con un líquido se produzca un cambio en las composiciones.

**Agotamiento o desorción** Un proceso dual al anterior, siendo ahora los componentes disueltos en una mezcla líquida los que se desorben selectivamente al ser puesto en contacto con un gas.

**Extracción** La más conocida (líquido/líquido) se basa en la diferencia de solubilidad de los componentes en dos fases líquidas inmiscibles.

**Lixiviación y lavado** También llamadas extracción sólido/líquido: algunos componentes del sólido se disuelven al ser puesto en contacto con un líquido.

2. Si el agente separador es un sólido:

**Adsorción** Los componentes de la mezcla se adsorben en mayor o menor grado en un adsorbente. En ciertos casos, esta operación también puede basarse en la diferente velocidad de difusión más que en el equilibrio.

**Intercambio iónico** Parecida a la adsorción pero la interacción con el sólido es una reacción química.

**Cromatografía** En la cromatografía se produce un proceso combinado de adsorción y desorción, que por la diferente velocidad a la que se produce para cada componente, consigue separarlos.

### Proceso de equilibrio con aporte de materia y de energía

**Secado** En el secado se puede calentar un sólido para evaporar las sustancias volátiles, pero también simultáneamente ponerle en contacto con un gas que no está saturado en esas sustancias.

**Destilación extractiva** La adición de un líquido adicional, que actúa como un absorbente, a una destilación permite separaciones difíciles.

**Destilación azeotrópica** Aquí también se añade un componente adicional, no necesariamente líquido, que facilita la separación, por la diferente interacción con la mezcla inicial.

### Diferencia en velocidad de transferencia

Aquí podemos considerar varios grupos:

1. Transferencia a través de una membrana:

**Ósmosis inversa** En la ósmosis un disolvente atraviesa una membrana no porosa si hay al otro lado una disolución con soluto. En la ósmosis inversa se aplica presión a la disolución para que el disolvente se separe.

**Diálisis** Un soluto atraviesa una membrana porosa por el gradiente de composición. Las sustancias de mayor tamaño no pasan por el poro.

**Microfiltración** Parecida a la ósmosis inversa, con aplicación de presión pero con membrana porosa, pasando moléculas en el rango de los  $\mu\text{m}$ .

**Ultrafiltración** Como la anterior pero para tamaños en el orden de los nm.

**Pervaporación** Parecida a la ósmosis inversa pero con la diferencia de que al otro lado de la membrana hay vapor.

**Permeación de gas** Difusión selectiva de los componentes de un gas a través de una membrana no porosa.

**Membranas líquidas** Las membranas se forman en la interfase de dos líquidos mediante la adición de tensioactivos.

2. Con aplicación de un campo:

**Electrolisis** Se descompone un componente en un campo eléctrico, pero de forma diferente en función de la presencia de isótopos.

**Electroforesis** Los componentes cargados migran hacia el ánodo o el cátodo.

**Electrodialisis** Las membranas se cargan repeliendo cada una a los iones del mismo tipo.

**Difusión térmica** Si el gradiente de temperatura es alto se produce este tipo de difusión.

**Ultracentrifugación** Una centrifugación a alta velocidad que separa macromoléculas en función de su peso molecular.

## 1.2. Modos de operación

Muchas plantas y equipos trabajan de forma *continua*, manteniendo constantes en el tiempo las variables de operación, entre ellas la alimentación y los productos. En esas condiciones de *régimen estacionario* se encuentran la mayor parte del tiempo, pero durante la puesta en marcha, la parada y otras maniobras, operan en *régimen transitorio*.

Las plantas y equipos que trabajan en modo *discontinuo* o *por lotes* siempre se encuentran en régimen transitorio.

En el llamado modo *semicontinuo* se mezclan los dos modos anteriores, pues mientras que algunos de sus elementos se alimentan y producen de forma continua, otros lo hacen de manera discontinua. Aunque no siempre sea muy apreciable, se encuentran siempre en régimen transitorio.

## 1.3. Medida de la separación

Para cuantificar el grado de separación alcanzado en un proceso se pueden utilizar diferentes medidas:

1. **Pureza:** Cantidad relativa del componente —o componentes— que nos interesa en el producto final, expresada como concentración, fracción molar o másica, etc. En ocasiones se utiliza su complementaria, la cantidad de impurezas.
2. **Factor de separación:** Para los componentes  $i$  y  $j$ , la relación entre las fracciones molares de ambos en el producto 1 dividida por la relación en el producto 2

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i^{[1]}/x_j^{[1]}}{x_i^{[2]}/x_j^{[2]}} \quad (1.1)$$

El factor de separación es el mismo si se usan fracciones másicas, concentraciones o caudales.

Cuando  $\alpha_{ij} = 1$  no hay separación entre los dos componentes en los productos. Cuanto mayor sea el valor de  $\alpha_{ij}$  o de  $1/\alpha_{ij}$ , mayor es la separación conseguida. En el primer caso es  $i$  el que se concentra en el producto 1, mientras que en el segundo lo hace el componente  $j$ . Normalmente se eligen el orden de componentes para que el factor de separación sea  $\alpha_{ij} \geq 1$ .

En el equilibrio L/V el factor de separación se llama *volatilidad relativa* y como se puede comprobar es igual al cociente de las relaciones de equilibrio para los dos componentes considerados:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (1.2)$$

3. **Rendimiento de la separación:** Es la relación entre la cantidad obtenida de un componente en un producto frente a la cantidad presente en la alimentación. Se suele expresar como porcentaje:

$$\eta_i = \frac{f_{1i}}{f_{Ai}} \times 100 \quad (1.3)$$

4. **Eficacia:** Relación entre la separación obtenida y la máxima posible. En la práctica este término se reserva para ciertas medidas, de las que se tratará en capítulos posteriores. Por ejemplo, la eficacia de etapa de Murphree, para el componente *i* en el producto —normalmente fase— 1, sería:

$$E_{M1i} = \frac{x_{1S,i} - x_{1E,i}}{x_{1S,i}^* - x_{1E,i}} \quad (1.4)$$

indicando los subíndices *E* y *S*, entrada y salida respectivamente y el asterisco la máxima concentración posible bajo las condiciones consideradas.

La eficacia mide el efecto de variables de la operación o diseño en la separación ideal que se podría obtener, lo que implica determinar cuál sería esa separación ideal. Cuando el límite es el equilibrio puede ser fácil, pero en otras ocasiones no lo es.

## 1.4. Selección de procesos de separación

La posibilidad o facilidad de separar una mezcla mediante un proceso de separación depende de la diferencia en ciertas propiedades de los componentes implicados. Así las diferencias en la presión de vapor permitirán la separación por destilación o las diferencias en peso molecular harán posible el uso de la ultracentrifugación. En el cuadro 1.1 se indica que propiedades diferentes favorece o permite el uso de una determinada técnica.

Elegir la técnica o técnicas más apropiadas para realizar una separación es un problema cuya solución depende no sólo de la naturaleza de los componentes que se quieren separar sino también de sus condiciones en la mezcla de partida, de las especificaciones de los productos y de las características concretas de los procesos capaces de llevarla a cabo, como su grado de desarrollo o la máxima capacidad admisible.

Según se muestra en la figura 1.1, la concentración está fuertemente relacionada con el precio de los productos, de tal manera que sugiere que cuanto más diluida es la mezcla de partida, mayor es el coste de la separación. De la misma forma, cuanto más puro deba ser un producto, mayor será su coste.

Separation process	Properties of pure substances					Interaction with mass separating agent or barrier		
	Molecular weight	Molecular volume	Molecular shape	Dipole moment and polarizability	Molecular charge	Chemical-reaction equilibrium	Molecular size and shape	Dipole moment and polarizability
Distillation	2	3	4	2	0	0	0	0
Crystallization	4	2	2	3	2	0	0	0
Clathration (as interior molecule)	0	0	0	0	0	3	1	3
Solvent extraction and absorption	0	0	0	0	0	2	3	2
Ordinary adsorption	0	0	0	0	0	2	2	2
Adsorption with molecular sieves	0	0	0	0	0	0	1	3
Dialysis: gel permeation	0	2	3	0	0	0	1	3
Ultrafiltration	0	0	4	0	0	0	1	0
Gaseous diffusion	1	0	0	0	0	0	0	0
Sweep diffusion	2	2	0	0	0	0	0	0
Ultracentrifugation	1	0	0	0	0	0	0	0
Electrophoresis	2	3	3	0	1	0	0	0
Electrodialysis	0	0	0	0	1	0	2	0
Ion exchange	0	0	0	0	0	1	2	0

† 1 = primary effect; necessary for any separation, 2 = primary effect, 3 = secondary effect (perhaps through another property), 4 = small effect, 0 = no effect.

Cuadro 1.1: Dependencia de la separación y las propiedades moleculares

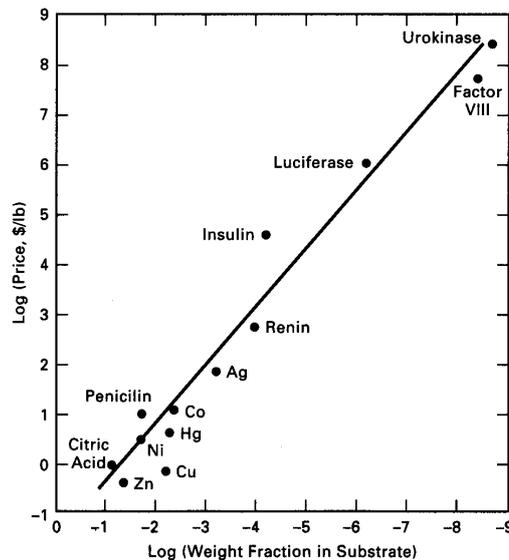


Figura 1.1: Efecto de la concentración en el coste económico de la separación

## 1.5. Modelos

Las relaciones cuantitativas y espaciales del mundo real son el objeto de estudio de las matemáticas, por lo que gran parte del conocimiento científico y técnico se representa con modelos matemáticos. El nivel tecnológico alcanzado por la humanidad se apoya en el de alguna manera misterioso éxito de las abstracciones matemáticas como descripción de la realidad y la capacidad de la mente humana para descubrir o inventar verdades matemáticas.

La íntima relación entre ciencia y matemáticas se ha manifestado históricamente en el desarrollo matemático independiente de técnicas o formalismos que más adelante se revelan los apropiados para

nuevos descubrimientos científicos, como la geometría que Riemann estableció en el siglo XIX con base puramente matemática y sin la que Einstein difícilmente hubiera podido formular su teoría general de la relatividad.

Los modelos matemáticos que se usan para la mayoría de los cálculos en las operaciones de separación pueden tener diferentes formulaciones —por ejemplo considerar o no la variación en el tiempo— y complejidad —utilizando o no hipótesis simplificadoras— en función de su objetivo y los recursos disponibles. Se componen con los submodelos aportados por los diferentes conocimientos físicos y químicos implicados, y aunque una vez vistos parecen sencillos, se suele decir que formularlos es un arte —por oposición a una técnica, que una vez aprendida se aplica mecánicamente— porque algunas personas lo consiguen y otras no.

En este curso se describirán los modelos usados habitualmente para el cálculo de las operaciones de separación por los ingenieros de procesos, y que son los implementados por los programas llamados *simuladores de procesos*. Dado que durante el curso se utilizará el simulador ASPEN PLUS, aunque los demás son parecidos, los ejemplos serán específicos de este programa.

Los simuladores disponen de algoritmos para la resolución de los modelos planteados y su estudio es un campo de indudable interés e importancia, que por su extensión no podemos tratar en este curso. Desde este punto de vista, el objetivo principal de la presentación de los modelos es mostrar qué se puede hacer y, quizá más importante, qué no se puede hacer al plantear un problema.

En los siguientes modelos para cada corriente  $j$  de entrada  $E$  denominaremos  $F_{Eji}$  al caudal molar del componente  $i$  en esa corriente. Las corrientes de salida se identifican con la letra  $S$ , utilizando el subíndice adicional si hay más de una. También se puede utilizar un índice único sin distinguir entre entradas y salidas en la enumeración.

El caudal total para una corriente, por ejemplo de entrada, será:

$$F_{EjT} = F_{Ej} = \sum_i F_{Eji} \quad (1.5)$$

Las fracciones molares son:

$$x_{Eji} = \frac{F_{Eji}}{F_{Ej}} \quad (1.6)$$

y su relación:

$$\sum_i x_{Eji} = 1 \quad (1.7)$$

Aunque más adelante no las escribamos, estas relaciones se cumplen siempre y limitan los grados de libertad.

En este capítulo vamos a considerar los modelos más simples que suelen aparecer en los simuladores, en los que fundamentalmente se realiza el balance de materia —con otras posibilidades según el caso— y que son útiles al comenzar a diseñar o analizar un proceso químico, donde todavía se tiene poca información y se trata de obtener una visión general inicial. También son una buena opción para ir incluyendo equipos con dificultades de convergencia en el conjunto. Como regla general al utilizar un simulador es una buena estrategia ir aumentando progresivamente el grado de definición, para comprender mejor el proceso y frecuentemente, para lograr la convergencia matemática.

Aunque en los simuladores no secuenciales no es necesario considerarlo así, vamos a suponer para la determinación de las especificaciones y los grados de libertad que cada módulo calcula las corrientes de salida con las de entrada como dato, más el número de especificaciones necesarias para completar los grados de libertad.

### 1.5.1. Mezcladores

Los mezcladores calculan la corriente de salida resultante de unir varias de entrada. Las ecuaciones del balance de materia para los  $I$  componentes son:

$$\sum_j F_{Eji} = \sum_j F_{Ej} x_{Eji} = F_{Si} = F_S x_{Si} \quad (1.8)$$

La presión de salida se puede especificar o tomar por defecto la mínima de las corrientes de entrada. Se puede añadir el balance de energía para conocer la temperatura y entalpía de la corriente de salida, lo que implica un cálculo de equilibrio.

Si como se ha supuesto se tiene como dato las corrientes de entrada, incluyendo en su caso aportes de energía adicionales, no quedan grados de libertad. En Aspen Plus el nombre del modelo es *Mixer*.

### 1.5.2. Divisores de flujo

Los divisores subdividen una corriente en varias salidas con la misma composición de la de entrada:

$$F_{Sj} = \phi_j F_E \quad (1.9)$$

Como se debe cumplir el balance global, sólo hay que especificar las fracciones  $\phi_j$  del caudal de la corriente de entrada para  $J - 1$  corrientes de salida.

El módulo en Aspen Plus es *FSplit* y tiene más posibilidades, como incluir un mezclador, o poder especificar por caudales, lo que no son sino adiciones o modificaciones de las ecuaciones básicas.

### 1.5.3. Separadores

Los separadores tienen una corriente de entrada y varias de salida con diferente composición. Las ecuaciones del balance de materia por componentes:

$$\sum_j F_{Sji} = \sum_j F_{Sj} x_{Sji} = F_{Ei} = F_E x_{Ei} \quad (1.10)$$

Los grados de libertad son  $I \times (J - 1)$  y pueden ser completados de varias formas: con la fracción del componente en la entrada que sale por la corriente de salida, por el caudal de un componente en una corriente de salida y otras parecidas. En Aspen Plus esto es así para el bloque llamado *SEP*. Hay otro separador, *SEP2* que sólo permite dos corrientes de salida, pero que es más flexible en la especificación pues se pueden fijar, con las limitaciones de los grados de libertad y la compatibilidad, las composiciones en las corrientes de salida. Las diferencias entre ambos provienen de la diferente forma que tienen las subrutinas de cálculo, puesto que se basan en las mismas ecuaciones.

Es frecuente, si no se hace con cuidado, imponer especificaciones sin sentido físico, que conducen a la no convergencia del problema, por lo que es bueno tener una estimación del resultado esperado y saber en qué se basa el modelo.

# Equilibrio de fases

# 2

Una parte importante de las operaciones de separación de mezclas se basan en crear o añadir una nueva fase —que después se separa con relativa facilidad— en la que se alcanza una diferencia de composición. Si las velocidades de transferencia de materia determinan el tiempo necesario, el equilibrio representa la máxima diferencia de concentraciones entre las fases, que es el efecto deseado en nuestro caso. Para el diseño de los equipos de separación, la mayoría de los métodos —si bien el uso de modelos de transporte está aumentando— utilizan el concepto de equilibrio, aunque sea como el límite superior alcanzable.

Por tanto, es necesario conocer los fenómenos y los medios de cálculo relativos al equilibrio, así como disponer de datos para poder diseñar o analizar las operaciones de transferencia objeto de este curso. Tras un repaso a los conceptos termodinámicos fundamentales y las bases para la representación de los datos, en este capítulo se estudian diferentes tipos de equilibrios físicos relacionados con las operaciones de separación. Concentrándonos en el equilibrio L/V, en primer lugar recordaremos que fenómenos se dan en la naturaleza en relación al equilibrio de fases y la forma en que podemos representar la información para utilizarla en nuestros cálculos. Un aspecto de índole práctica es *dónde* se pueden encontrar esos datos. Por último, estudiaremos las ecuaciones que modelan el equilibrio y la forma de resolverlas.

En este curso, por su duración, no se van a considerar las mezclas complejas de hidrocarburos propias de la industria del petróleo, para las que existen técnicas especiales que serán tratadas en otras asignaturas.

## 2.1. Representación de datos de equilibrio L/V

### 2.1.1. Sistemas binarios

En primer lugar se van a repasar las características del equilibrio líquido-vapor para un sistema binario. Si representamos los datos experimentales de un sistema binario en función de la temperatura, presión y composición obtenemos las dos superficies correspondientes al líquido y vapor en equilibrio que se muestran en la figura 2.1 con la forma de ‘sobre’ o ‘manopla’ típica.

Si fijamos la temperatura, el corte del plano  $T = \text{cte.}$  con las superficies de equilibrio dan lugar al

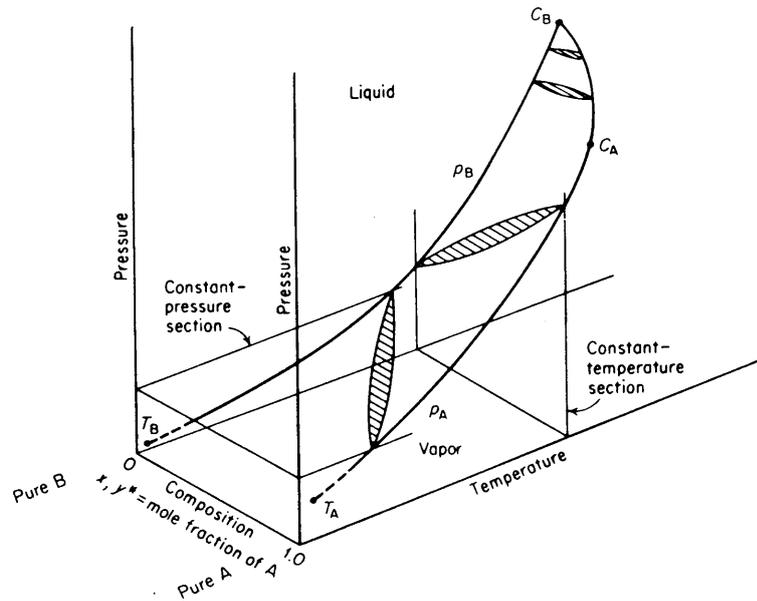


Figura 2.1: Equilibrio L/V para un sistema binario

diagrama isotérmico ( $Pxy$ , figura 2.2). A presión constante se obtiene el diagrama isobárico ( $Txy$ , figura 2.3(a)). Estas curvas se apoyan en las de presión de vapor para los componentes puros, pero cuando se sobrepasa el punto crítico dejan de hacerlo, pues no pueden existir dos fases para ese componente.

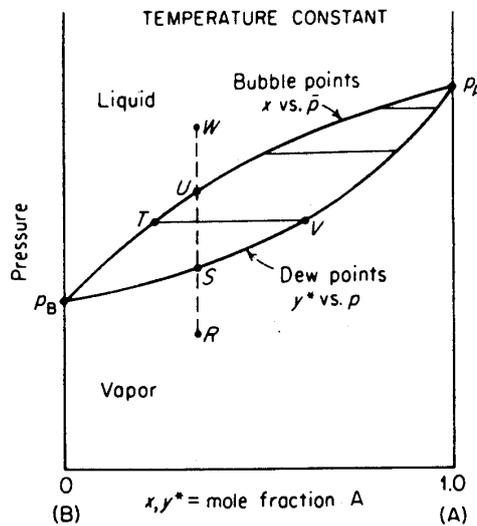


Figura 2.2: Equilibrio L/V para un sistema binario a temperatura constante. Diagrama  $Pxy$

En el diagrama isotérmico podemos observar la evolución de una mezcla, representada por el punto  $R$ , que es vapor sobrecalentado a esa presión. Según aumentamos la presión del sistema, llegaremos a la

aparición de líquido (punto de rocío) al alcanzar la curva de vapor saturado en *S*. Sucesivos incrementos de presión hacen que la fracción líquida crezca, siendo la composición de cada fase la dada por las curvas de saturación a esa presión, por ejemplo *T* y *V*. Llega un momento *U* en el que el vapor desaparece y toda la mezcla es líquida (punto de burbuja). A mayor presión tendremos líquido subenfriado *W*.

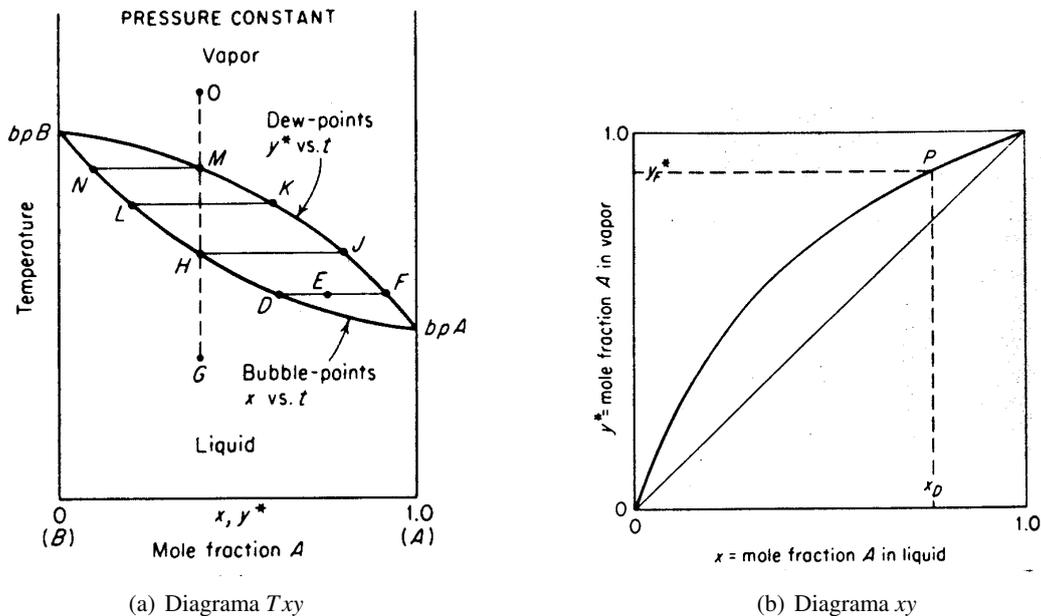


Figura 2.3: Equilibrio L/V para un sistema binario a presión constante

De manera similar podemos estudiar la evolución a presión constante en un diagrama isobárico. Ahora el sucesivo aumento de temperatura para una mezcla que inicialmente es un líquido subenfriado *G*, le hace pasar por el punto de burbuja *H* al aparecer el primer vapor de composición *J*. Hasta que se alcanza la temperatura de rocío en el punto *M*, cuando desaparece el líquido cuya composición límite es *N*, tenemos un sistema bifásico que pasará a vapor sobrecalentado *O* a temperaturas superiores.

El diagrama con la curva de equilibrio  $x - y$  (a  $P$  constante) tan sólo da información sobre las composiciones en equilibrio en el líquido  $x$  y el vapor  $y$ , aunque como se verá resulta muy útil en ciertos cálculos. En este diagrama se suele incluir una línea auxiliar, la diagonal  $x = y$ , que entre otras cosas ayuda a visualizar la diferente volatilidad de cada componente.

Vamos a continuación a recordar algunos de los casos que se encuentran en la naturaleza apoyándonos en un modelo termodinámico sencillo. Para el equilibrio a baja presión y con disoluciones ideales se cumplen:

1. Ley de Dalton para la fase vapor:  $P = \sum P_i$
2. Ley de Raoult para la fase líquida:  $P_i = x_i P_i^s$

siendo la condición de equilibrio  $y_i P = x_i P_i^s$ . En el equilibrio isotérmico, el lugar geométrico de los puntos representativos del líquido en equilibrio (punto de burbuja) es:

$$P = \sum P_i = x_A P_A^s + (1 - x_A) P_B^s \quad (2.1)$$

que resulta una línea recta. El de los puntos de rocío ( $P = P(y)$ ) se deduce como:

$$y_A P = x_A P_A^s \quad x_A = \frac{y_A P}{P_A^s} \quad (2.2)$$

$$(1 - y_A) P = (1 - x_A) P_B^s \quad (1 - x_A) = \frac{(1 - y_A) P}{P_B^s} \quad (2.3)$$

$$\text{sumando:} \quad (2.4)$$

$$\frac{y_A P}{P_A^s} + \frac{(1 - y_A) P}{P_B^s} = 1 \quad \Rightarrow \quad P = \frac{1}{\frac{y_A}{P_A^s} + \frac{(1 - y_A)}{P_B^s}} \quad (2.5)$$

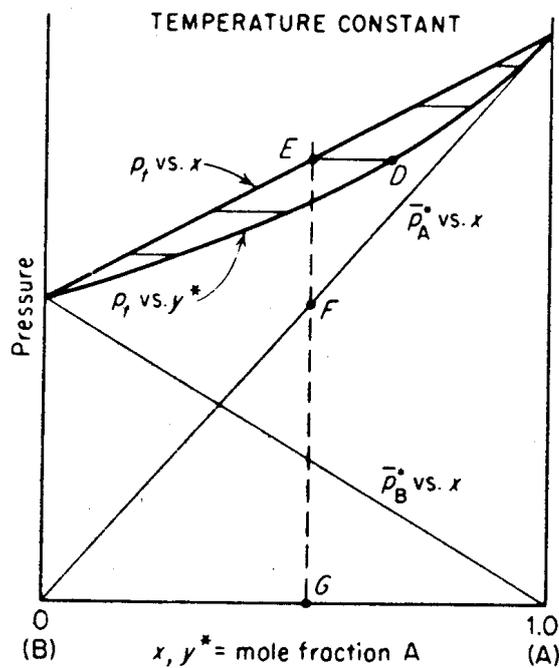


Figura 2.4: Equilibrio L/V para soluciones ideales

Las mezclas cuya presión total es mayor que la que se obtendría en el caso ideal se dice que tienen una desviación positiva de la ley de Raoult (figura 2.5). Si la presión es suficientemente baja y según los componentes podemos suponer la fase vapor una mezcla de gases ideales y representar la fugacidad en la fase líquida por una ley de Raoult modificada:

$$f_i^L = \gamma_i^L x_i P_i^s = y_i P \quad (2.6)$$

siendo para el caso de las desviaciones positivas  $\gamma_i^L > 1$

Como antes, en el equilibrio isotérmico, los lugares geométricos de los puntos representativos del equilibrio son:

$$P = \gamma_A^L x_A P_A^s + \gamma_B^L (1 - x_A) P_B^s \quad (2.7)$$

$$P = \frac{1}{\frac{y_A}{\gamma_A^L P_A^s} + \frac{(1 - y_A)}{\gamma_B^L P_B^s}} \quad (2.8)$$

Las desviaciones positivas se suelen dar entre compuestos con moléculas de distintos tipos que no interaccionan atrayéndose entre ellas.

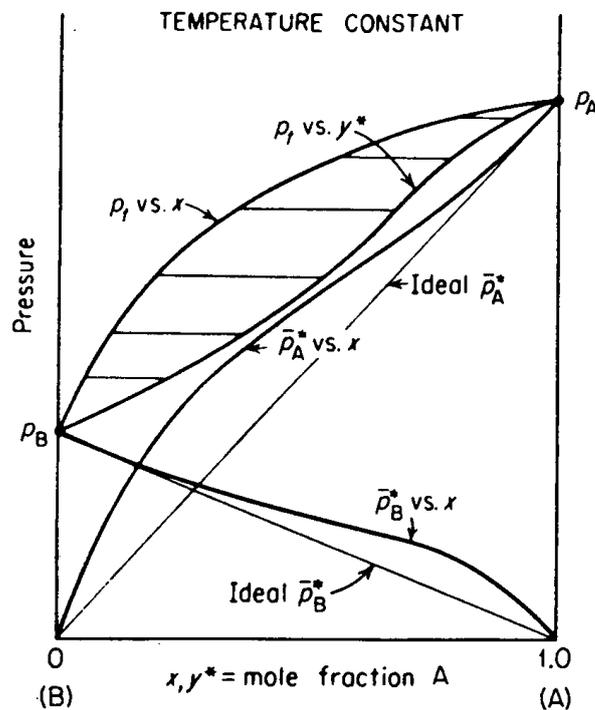
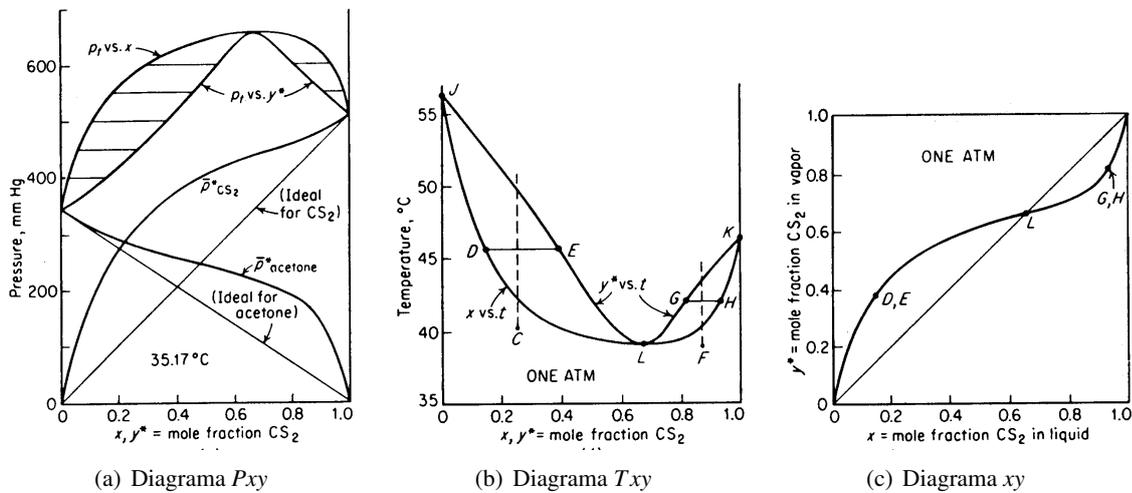


Figura 2.5: Equilibrio L/V con desviación positiva de la idealidad

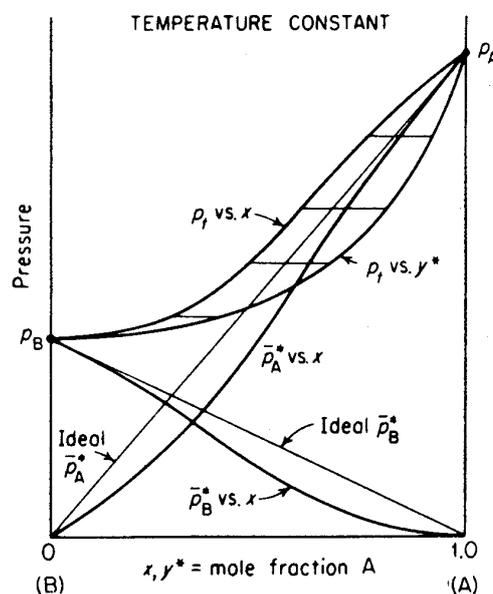
Si la no idealidad es grande y las presiones de vapor de los componentes son suficientemente próximas el diagrama isotérmico puede tener un máximo a una cierta concentración dando lugar a un azeótropo (del griego: τροπος = cambio, ζεω = hervir, α = negación, hervir sin cambio de composición) de mínimo punto de ebullición (es un mínimo en el isobárico).

Como se observa en la figura 2.6, para la mezcla azeotrópica (L) la composición del vapor y el líquido en equilibrio no cambian. Tiene además el menor punto de ebullición para el rango de composiciones. Las mezclas que quedan a la izquierda de este azeótropo tienen un vapor más rico en el componente más volátil, pero para las que están a la derecha el vapor es más rico en el menos volátil. La importancia que tiene la presencia de azeótropos en relación a los procesos de separación que se basen en el equilibrio líquido-vapor es que constituyen una barrera para la separación completa por técnicas simples.



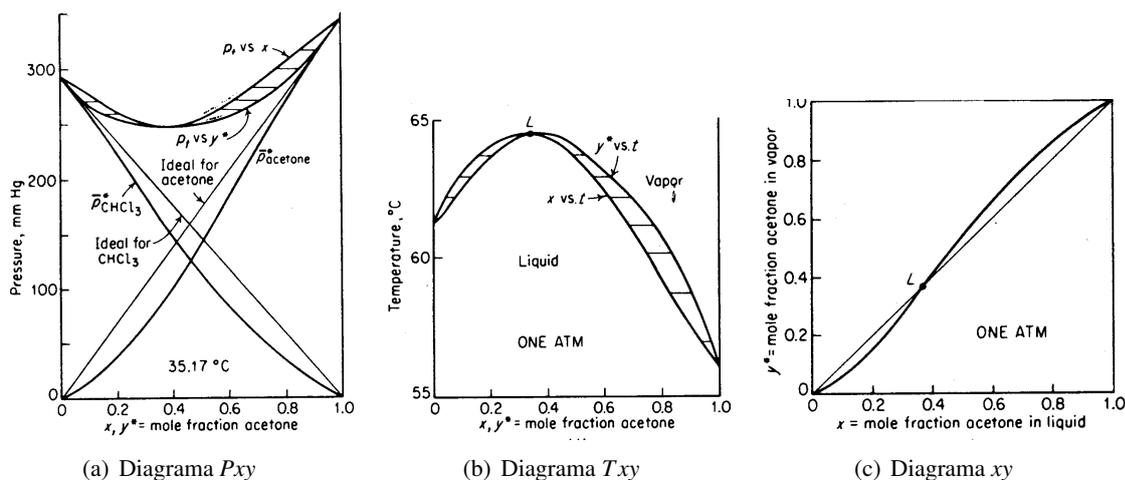
**Figura 2.6:** Equilibrio L/V con desviación positiva de la idealidad y azeótropo de mínimo punto de ebullición (Sulfuro de carbono - acetona)

Cuando la no idealidad consiste en mezclas con presión de vapor inferior a la de una mezcla ideal (figura 2.7), se habla de desviaciones negativas. Las desviaciones negativas se dan entre moléculas de dos tipos que se atraen produciéndose una interacción que no se da cuando sólo hay de un tipo.



**Figura 2.7:** Equilibrio L/V con desviación negativa de la idealidad

Como en el caso anterior, para desviaciones grandes y presiones de vapor parecidas, se puede llegar a producir un azeótropo de máximo punto de ebullición (figura 2.8). Esta situación es menos frecuente en la naturaleza que la de los anteriores.



**Figura 2.8:** Equilibrio L/V con desviación negativa de la idealidad y azeótropo de máximo punto de ebullición (Acetona - cloroformo)

Cuando las desviaciones positivas son muy grandes, para compuestos muy distintos, los líquidos pueden no ser totalmente miscibles, apareciendo dos fases líquidas cuya composición se representa en los límites de solubilidad del diagrama.

Para mezclas con alta concentración de uno de los componentes sólo hay una fase líquida (como el punto *F* en la figura 2.9), teniendo el mismo comportamiento que se ha visto anteriormente. Sin embargo las mezclas con composiciones en el rango de los casos límites de solubilidad (entre puntos *K* y *M* del diagrama), tienen la característica de hervir a la misma temperatura (la de la línea *KM*) y con un vapor en equilibrio de la misma composición *L*. Para esta composición de *L* se habla de un azeótropo heterogéneo.

Si aplicamos la regla de las fases a esa situación de dos fases líquidas en equilibrio con un vapor:

$$F = 3 \quad C = 2$$

$$L = 2 + 2 - 3 = 1$$

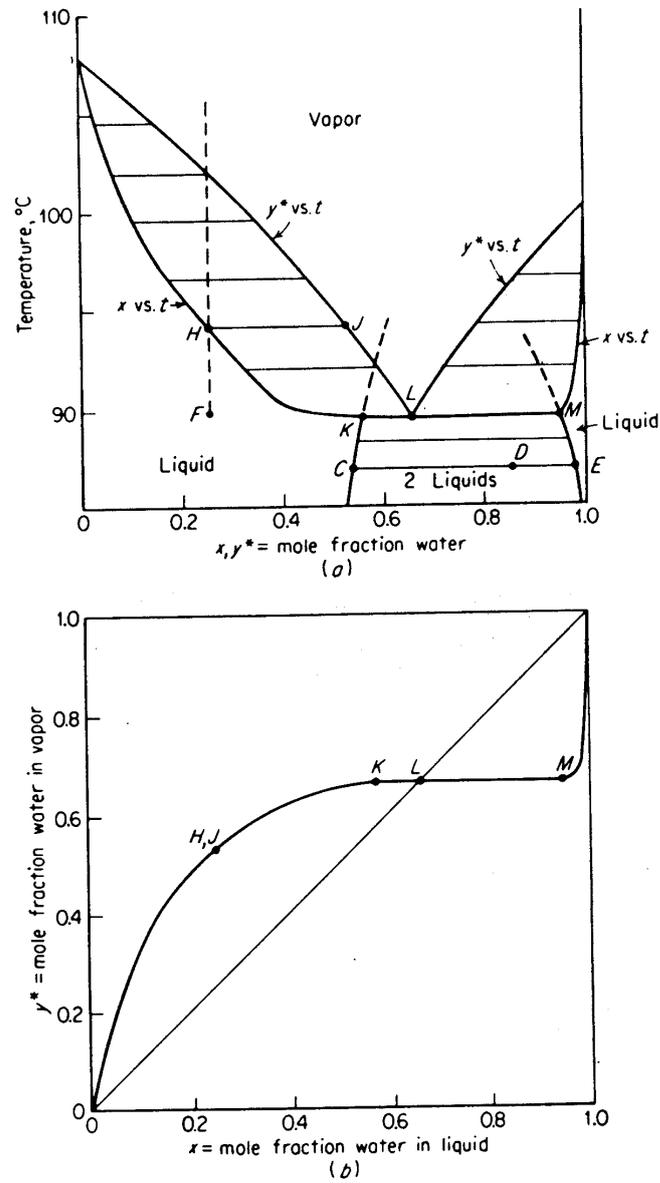
Por tanto, si se fija la presión, tanto la temperatura como las composiciones de las tres fases están determinadas.

La existencia de dos fases líquidas con diferente composición y que se pueden separar por decantación puede ser una ventaja adicional a la del equilibrio L/V cuando se quieren obtener los componentes de una mezcla puros.

El caso más extremo es aquél en que los componentes son prácticamente insolubles (como una mezcla de hidrocarburos y agua). Es el límite del caso anterior, donde los puntos *K* y *M* coinciden con los componentes puros.

Aquí se puede considerar que cada fase-componente ejerce su presión de vapor sin ser influido por el otro. Cuando la suma de ambas ( $P = P_A^s + P_B^s$ ) iguala la total comienza a hervir con un vapor cuya composición constante viene dada por la relación de la presión parcial a la total  $y_A = P_A^s/P$ . Mientras que haya dos fases hervirá a la misma temperatura y el vapor tendrá la misma composición.

Se puede aprovechar esta característica para vaporizar un hidrocarburo de alto punto de ebullición a una temperatura mucho más baja, mediante la inyección de vapor.



**Figura 2.9:** Equilibrio L/V con desviación positiva de la idealidad y azeótropo heterogéneo de mínimo punto de ebullición

En la figura 2.10 se presenta un cuadro resumen con los distintos casos.

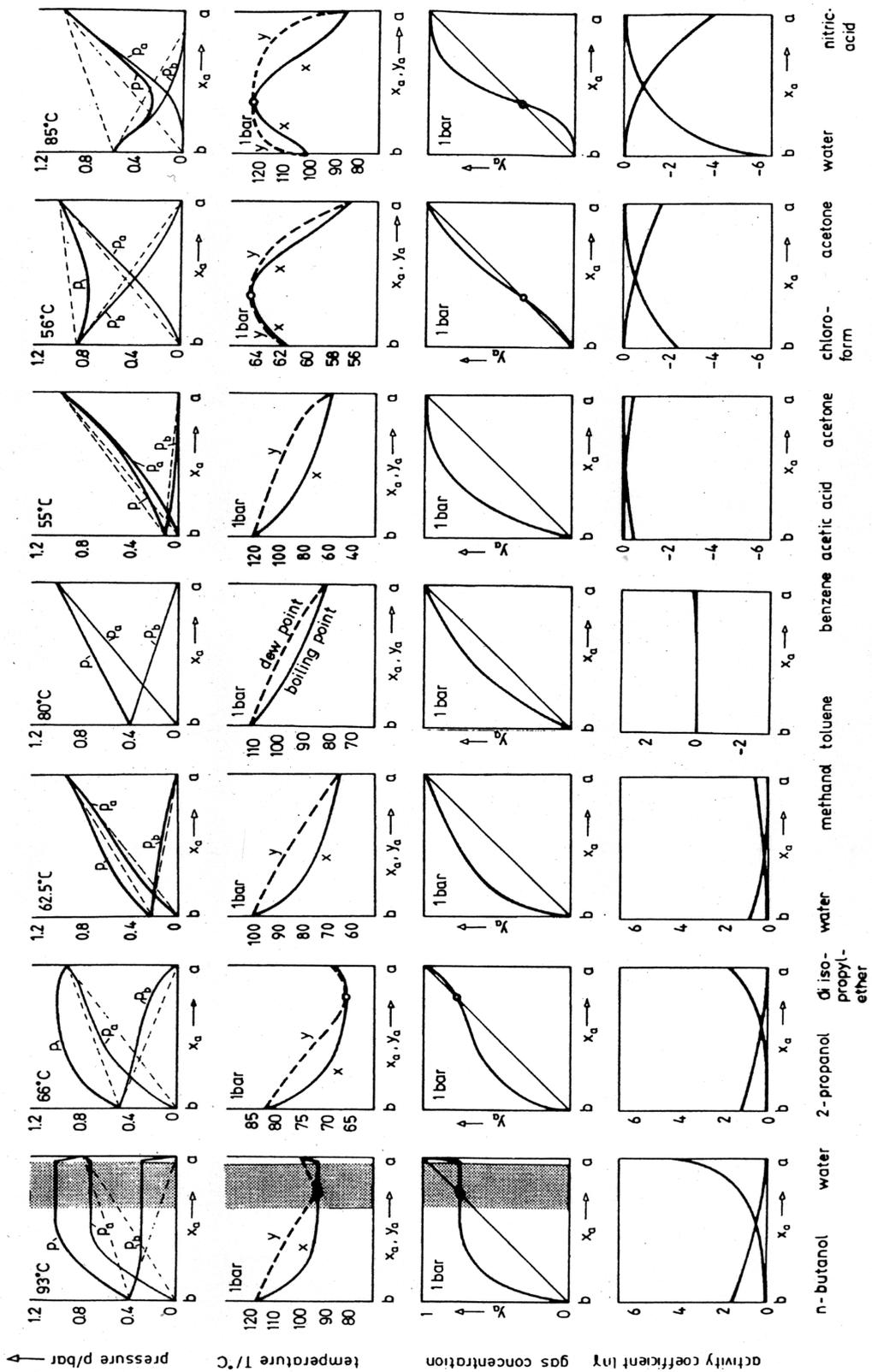
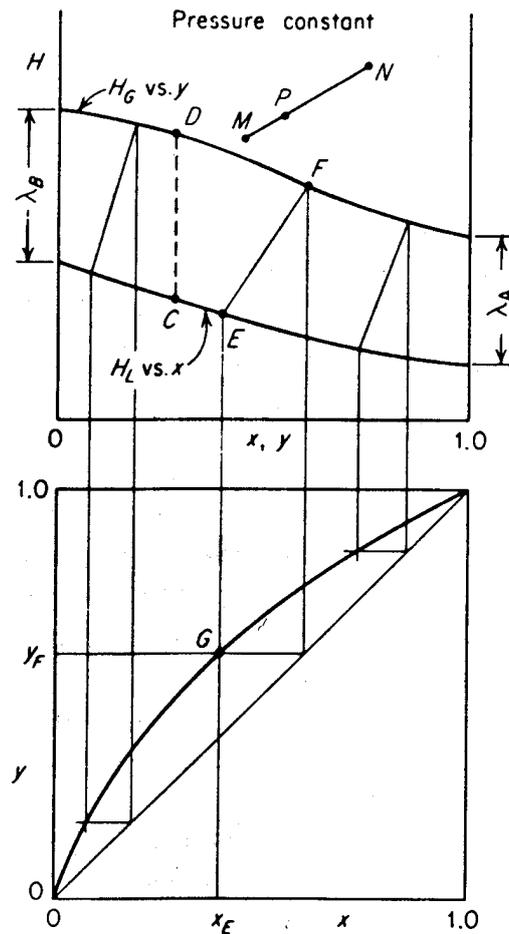


Figura 2.10: Resumen de tipos de equilibrio L/V para sistemas binarios

Otro diagrama que se puede encontrar para un sistema binario es el de entalpía-composición ( $Hxy$ ). En él se representan las entalpías de una mezcla en sus diferentes estados. Dos curvas importantes son las de líquido y vapor saturados entre los que se encuentra la zona de mezclas bifásicas. Dentro de ella, las rectas de reparto unen los puntos representativos del vapor y líquidos en equilibrio a la presión del diagrama. A veces no se dibujan las rectas, sino una curva conjugada que permite trazarlas. Como se ve en la figura, a partir de este diagrama se puede generar fácilmente el de equilibrio  $xy$ .



**Figura 2.11:** Diagrama entalpía - composición para equilibrio L/V

En un diagrama entalpía-composición es válida la regla de la palanca, pues se deduce de los balances de materia y energía:

$$M + N = P \quad (2.9)$$

$$Mz_M + Nz_N = Pz_P \quad (2.10)$$

$$Mh_M + Nh_N = Ph_P \quad (2.11)$$

Sustituyendo  $P$  del balance de materia global:

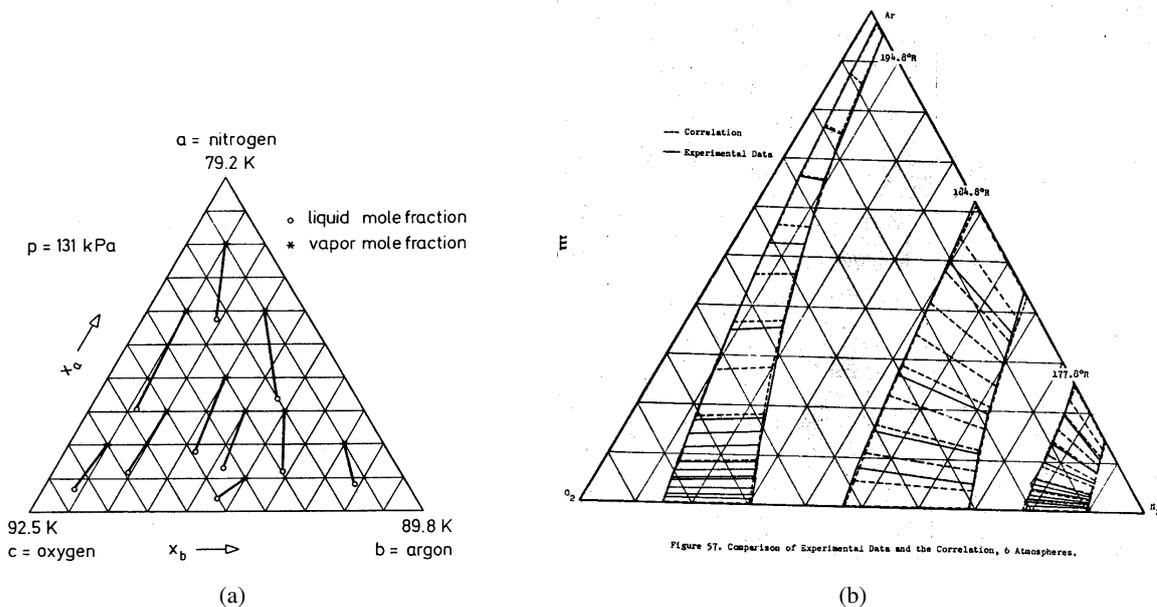
$$\left. \begin{aligned} N(z_N - z_P) &= M(z_P - z_M) \\ N(h_N - h_P) &= M(h_P - h_M) \end{aligned} \right\} \frac{M}{N} = \frac{z_N - z_P}{z_P - z_M} = \frac{h_N - h_P}{h_P - h_M} = \frac{\overline{PN}}{\overline{MP}} \quad (2.12)$$

Despejando  $h_P$  de esta última ecuación vemos que se encuentra en la línea que une  $M$  y  $N$ :

$$h_P = \frac{h_N - h_M}{z_N - z_M} z_P + \frac{h_M z_N - h_N z_M}{z_N - z_M} \quad (2.13)$$

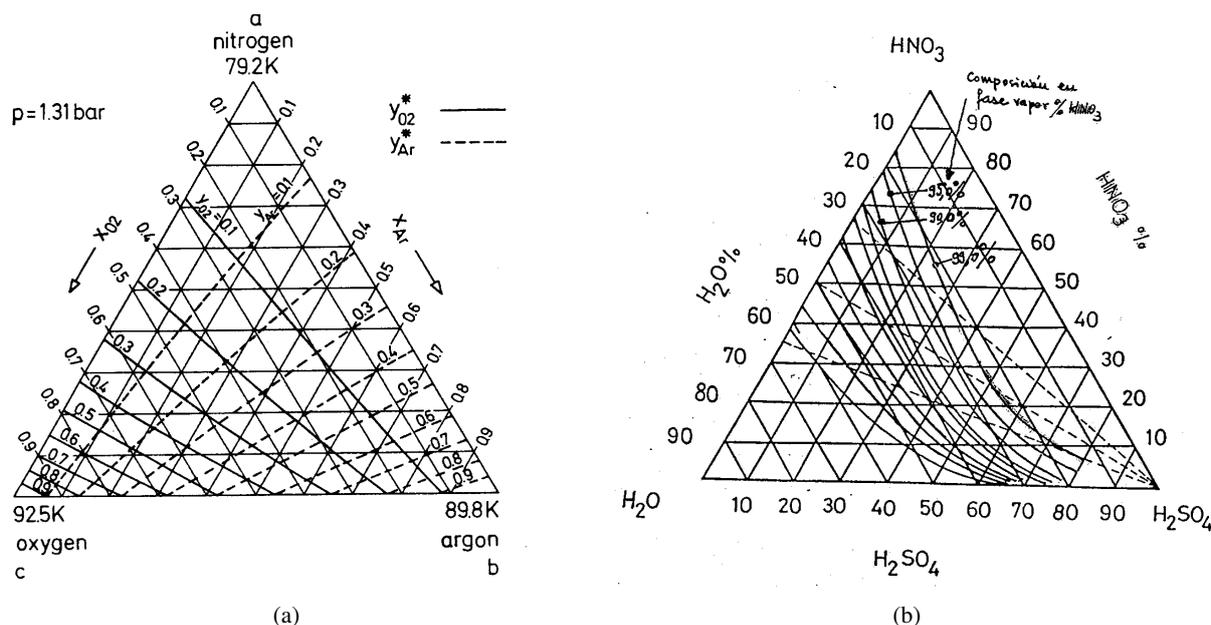
### 2.1.2. Sistemas ternarios

Los diagramas triangulares nos sirven para representar los datos de equilibrio L/V de un sistema ternario. Podemos hacerlo de varias formas. Una de ellas es situando las coordenadas de los puntos representativos de las composiciones del líquido y vapor en equilibrio, uniéndolas por una recta (figura 2.12(a)). Otra posibilidad, para un sistema a presión (o temperatura) constante, consiste en unir los puntos de las superficies de saturación a una temperatura (presión) dada. Esto es, el corte del plano  $T = \text{cte.}$  ( $P = \text{cte.}$ ) con las superficies de equilibrio (figura 2.12(b)).



**Figura 2.12:** Diagrama triangular para equilibrio L/V de un sistema ternario. Pares de puntos en equilibrio

Otra forma es utilizar las coordenadas del diagrama triangular para las composiciones del líquido, añadiendo líneas isotítulo (igual composición) para el vapor en equilibrio con el líquido. Por ejemplo, en la figura 2.13(a), para un líquido de composición  $N_2 = 0,2$ ,  $O_2 = 0,5$  y  $Ar = 0,3$  tenemos un vapor en equilibrio de composición  $O_2 = 0,3$ ,  $Ar = 0,27$  y por diferencia  $N_2 = 0,43$ . Cuando el sistema no es ideal, las líneas dejan de ser rectas 2.13(b), y pueden aparecer azeótropos que complican la lectura del diagrama.



**Figura 2.13:** Diagrama triangular para equilibrio L/V de un sistema ternario. Líneas isotítulo

Hay otras formas de caracterizar el equilibrio L/V de un sistema ternario en un diagrama triangular —líneas de destilación y residuo— que estudiaremos más adelante. Ahora nos interesa más conocer distintos casos que se dan en la naturaleza como hicimos para los sistemas binarios y para ello resulta útil dibujar en tres dimensiones las superficies de punto de burbuja para una presión constante.

El primer sistema es ideal (figura 2.14). En cada lado del triángulo tenemos el sistema binario correspondiente y en los puntos de los vértices la temperatura de ebullición del componente puro. La superficie es suave y se inclina desde el punto de ebullición más alto hasta el menor, que se dan en los vértices. En éste y en los siguientes diagramas *a* es el vértice del componente de punto de ebullición más bajo, *b* del intermedio y *c* del más alto.

En el segundo sistema (figura 2.15) los componentes con los puntos de ebullición menor e intermedio forman un azeótropo de mínimo punto de ebullición y éste es el punto más bajo de la superficie que tiene forma de valle y cuyas dos vertientes tienen en común sus puntos más alto y el más bajo.

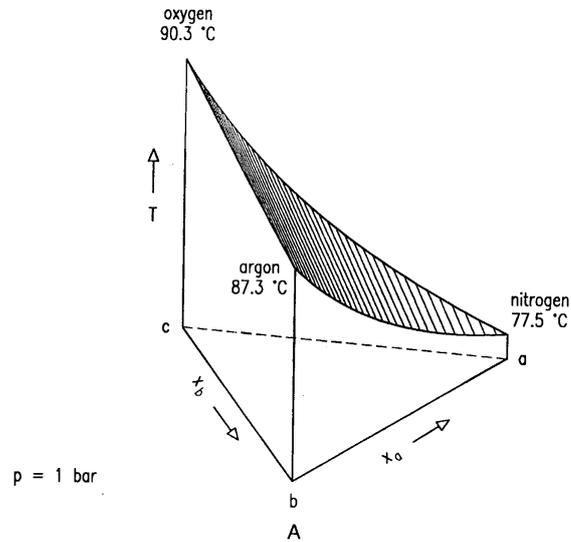
Una situación parecida (figura 2.16), pero que veremos es muy diferente desde el punto de vista de las separaciones, la encontramos cuando el azeótropo pertenece al sistema binario de los componentes de puntos de ebullición máximo e intermedio. Ahora las vertientes tienen diferentes sus puntos de mayor temperatura.

Algo similar ocurre en el siguiente sistema (figura 2.17), donde ahora el valle conecta dos azeótropos de mínimo punto de ebullición.

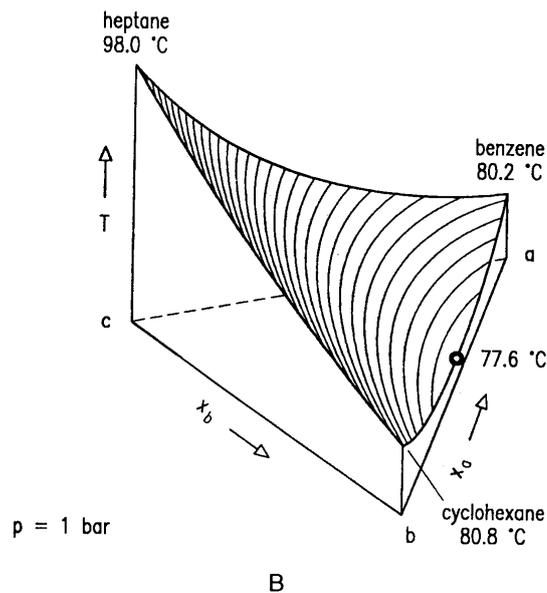
En el sistema (figura 2.18) cada binario forma un azeótropo de mínimo punto de ebullición, existiendo un azeótropo ternario que es el de menor punto de ebullición para todas las composiciones. Los tres valles conducen a ese azeótropo ternario y cada ladera tiene un pico diferente.

En un sistema con dos azeótropos siendo uno de ellos heterogéneo (figura 2.19) tenemos un caso parecido al de los dos homogéneos pero con una meseta correspondiente a la zona de inmiscibilidad.

El sistema de la figura 2.20 tiene un azeótropo de máximo punto de ebullición para el binario de



**Figura 2.14:** Superficie de punto de burbuja para equilibrio L/V de un sistema ternario.



**Figura 2.15:** Superficie de punto de burbuja para equilibrio L/V de un sistema ternario.

puntos de ebullición mínimo e intermedio. Una divisoria separa dos regiones con diferentes puntos mínimos.

Por último se presenta una mezcla compleja con azeótropos binarios de mínimo punto de ebullición y uno de máximo (figura 2.21). Además hay un azeótropo ternario con forma de ‘montura’.

Para el mismo sistema se muestra (figura 2.22) la superficie de puntos de rocío (y la parte vista de la de burbuja). Estas se tocan en los azeótropos y en los componentes puros. En las líneas que los unen se

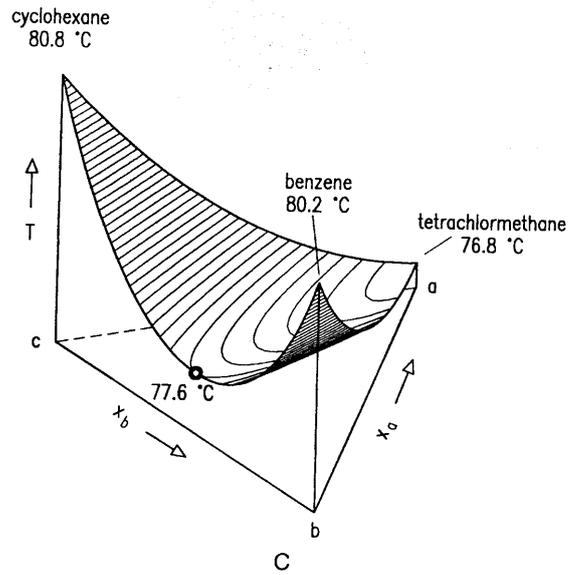


Figura 2.16: Superficie de punto de burbuja para equilibrio L/V de un sistema ternario.

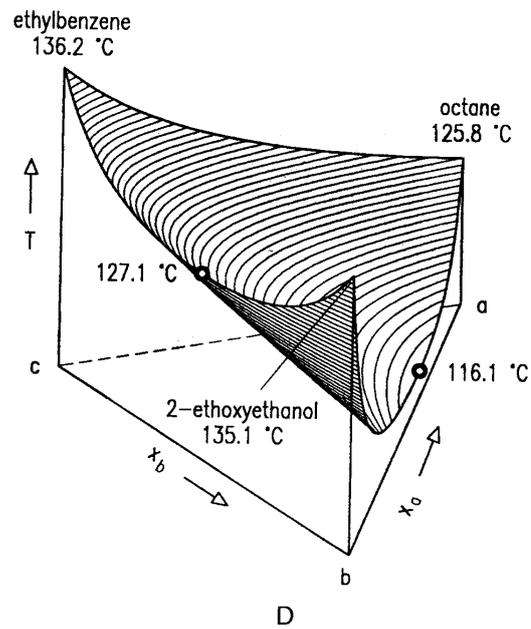


Figura 2.17: Superficie de punto de burbuja para equilibrio L/V de un sistema ternario.

alcanza un mínimo de separación pero no llegan a tocarse.

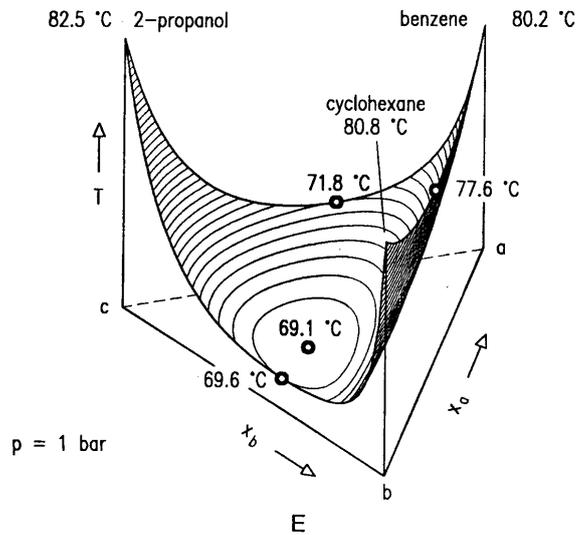


Figura 2.18: Superficie de punto de burbuja para equilibrio L/V de un sistema ternario.

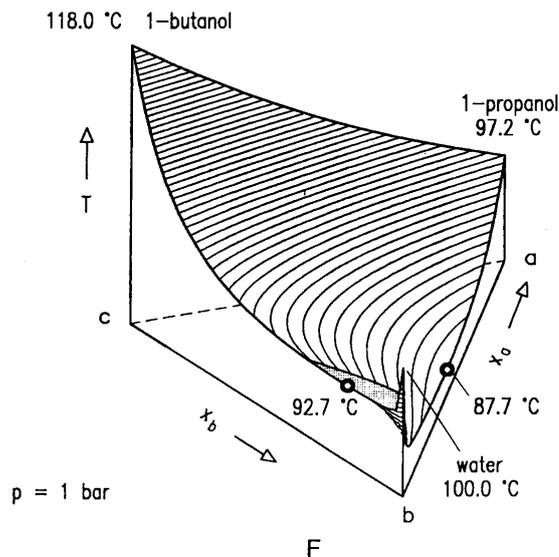
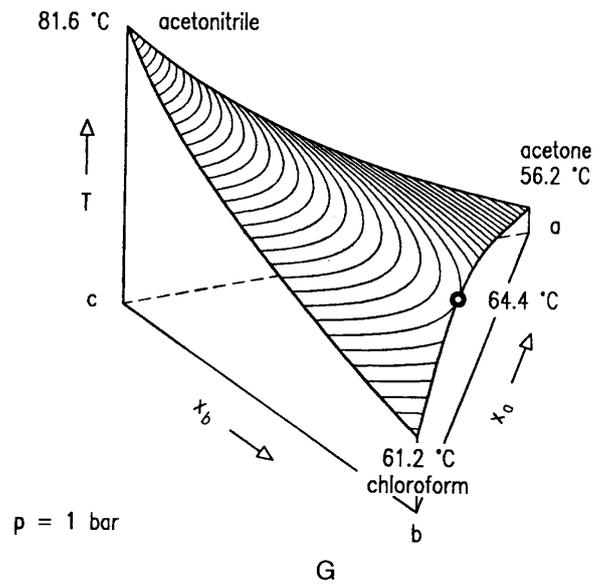


Figura 2.19: Superficie de punto de burbuja para equilibrio L/V de un sistema ternario.

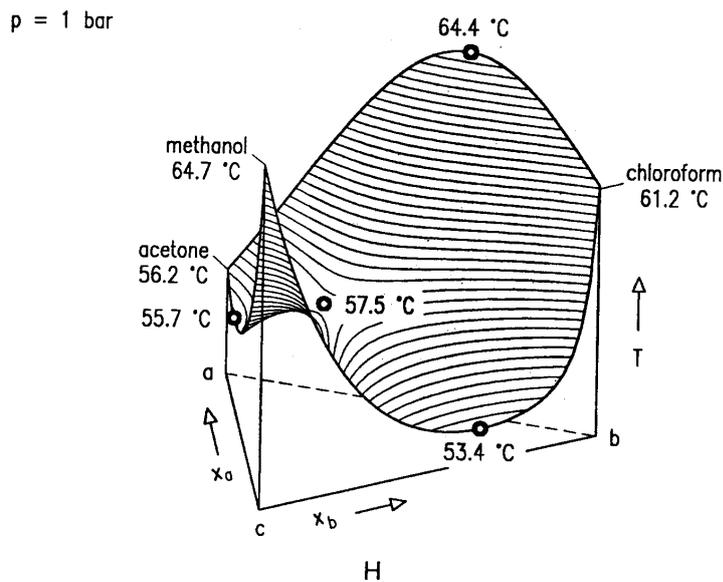
### 2.1.3. Otros sistemas multicomponente

Para sistemas de más de tres componentes resulta difícil la representación gráfica. En general se recurre al cálculo matemático utilizando los modelos termodinámicos apropiados como los de coeficientes de actividad y ecuaciones de estado.

Estos modelos permiten componer los datos de los sistemas binarios para calcular el multicomponente. Sería muy difícil disponer de datos experimentales para la multitud de combinaciones que se pueden dar en la práctica.



**Figura 2.20:** Superficie de punto de burbuja para equilibrio L/V de un sistema ternario.



**Figura 2.21:** Superficie de punto de burbuja para equilibrio L/V de un sistema ternario.

Por ejemplo el modelo de Wilson para el coeficiente de actividad utiliza dos parámetros para cada par de componentes:  $\Lambda_{1,2}$  y  $\Lambda_{2,1}$ . Estos parámetros se determinan en experimentos independientes y se combinan para el caso multicomponente según la expresión:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_j x_j \Lambda_{i,j} \right) - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{k,i}}{\sum_j x_j \Lambda_{k,j}} \quad (2.14)$$

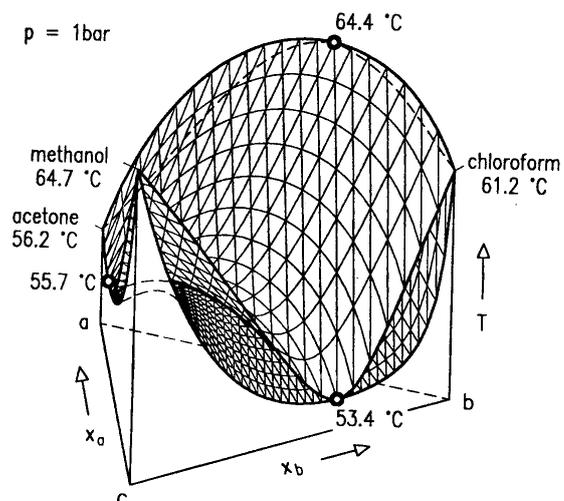


Figura 2.22: Superficie de punto de burbuja para equilibrio L/V de un sistema ternario.

#### 2.1.4. Fuentes de datos de equilibrio L/V

Una serie de libros ([8, 11, 9, 7, 12]) recogen datos de equilibrio L/V para un gran número de componentes, generalmente como sistemas binarios. De ellos la colección de DECHEMA [8], accesible electrónicamente por la red (pagando), es la mayor y más actual.

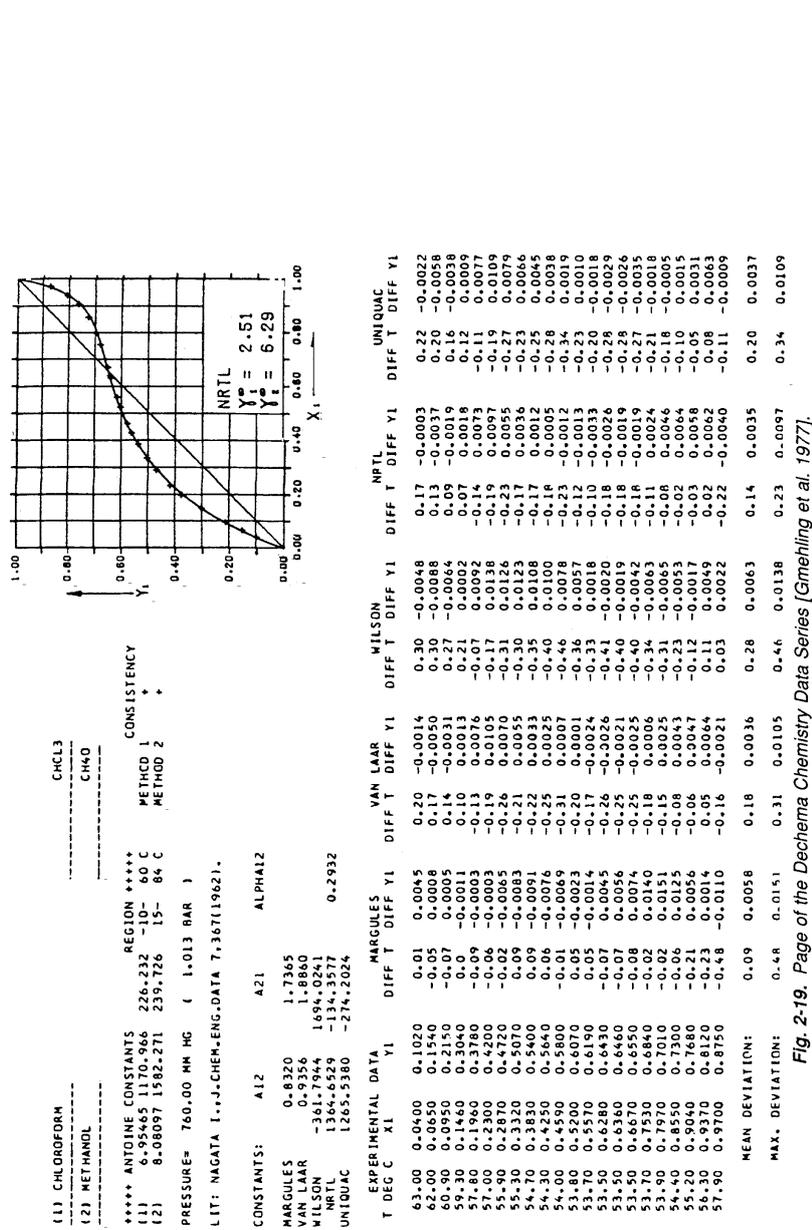


Figura 2.23: Datos de equilibrio líquido/vapor en DECHEMA

Fig. 2-19. Page of the Dechema Chemistry Data Series [Gmehling et al. 1977].

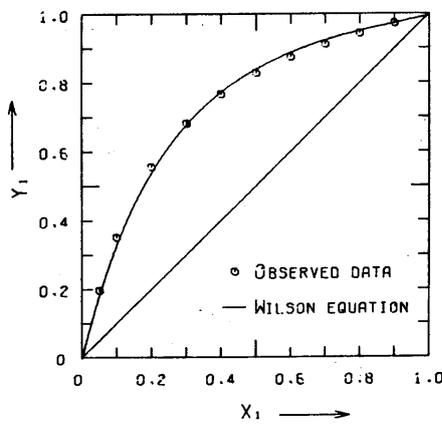
**788** NITROGEN(1) - OXYGEN(2)

DATA FROM DODGE,B.F.,CHEM.MET.END.VOL.35,P.622,1928

$X_1$	$Y_1$	TEMPERATURE [°C]	PRESSURE [MMHg]
0.0500	0.1980	-190.29	380.00
0.1000	0.3545	-191.53	380.00
0.2000	0.5585	-193.53	380.00
0.3000	0.6850	-195.13	380.00
0.4000	0.7705	-196.45	380.00
0.5000	0.8313	-197.56	380.00
0.6000	0.8784	-198.50	380.00
0.7000	0.9158	-199.30	380.00
0.8000	0.9476	-200.00	380.00
0.9000	0.9751	-200.60	380.00

ANTOINE CONSTANTS

COMPONENTS	A	B	C
1	6.86606	308.365	273.200
2	6.98983	370.757	273.200



WILSON PARAMETERS	
$\Lambda_{12}$	= 2.23993
$\Lambda_{21}$	= 0.17840

ERROR* ON WILSON EQUATION	
$Y_1$	: 0.0105
$T [°C]$	: 0.11

$$* \frac{\sum |Y_{1CALC} - Y_{1OBS}|}{DATA POINTS}$$

$$\frac{\sum |T_{CALC} - T_{OBS}|}{DATA POINTS}$$

FIG. X - Y CURVE

M.HIRATA AND S.GHE

Figura 2.24: Datos de equilibrio líquido/vapor en Hirata

### 2.1.5. Sistemas multifásicos

En ocasiones en el equilibrio hay más de dos fases presentes. El caso más común es el del equilibrio líquido-líquido-vapor. El cálculo en estos casos se hace con ecuaciones similares a las del equilibrio bifásico añadiendo relaciones de equilibrio y suma por cada fase adicional.

Naturalmente, el cálculo es más difícil entre otras cosas por la dificultad de saber cuántas fases hay presentes, lo que introduce un carácter discreto al cambiar las ecuaciones válidas.

### 2.1.6. Sistemas líquido/gas. Absorción

Se suele distinguir entre vapor y gas con el criterio de encontrarse por debajo o por encima de la temperatura crítica. Así los gases no pueden condensar, pero pueden ser disueltos en un líquido. Este fenómeno es el que se llama absorción y el contrario desorción o agotamiento (*stripping*).

Los datos de equilibrio de absorción experimentales se representan en gráficas como la de la figura. En cierto rango de concentraciones pueden ajustarse a ecuaciones como la ley de Henry:

$$x_i = \frac{1}{H_i} y_i P \Rightarrow K_i = \frac{H_i}{P} \quad (2.15)$$

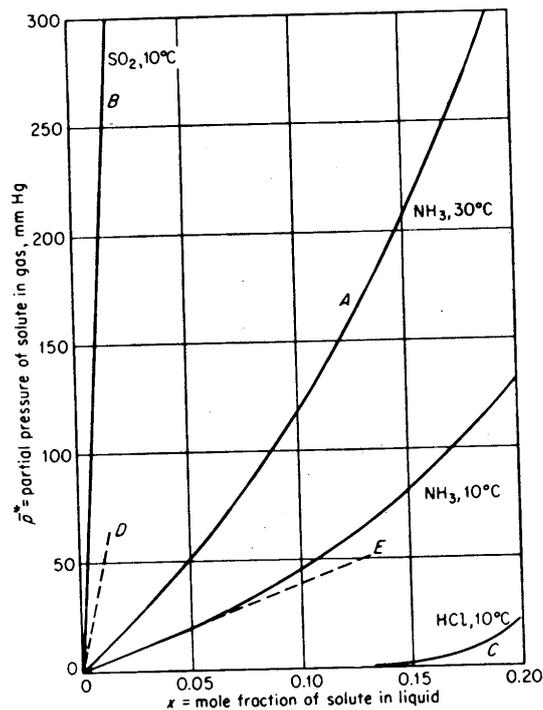


Figura 2.25: Equilibrio L/G. Datos de absorción

En muchos casos a bajas concentraciones se puede considerar que la absorción de cada componente es independiente de la de los demás, aunque haya que aplicar reglas de mezcla en la ley de Henry para tener en cuenta los diferentes componentes del líquido.

Un caso importante de la absorción se da cuando ocurre una reacción química del soluto en la fase líquida, lo que aumenta la cantidad absorbida.

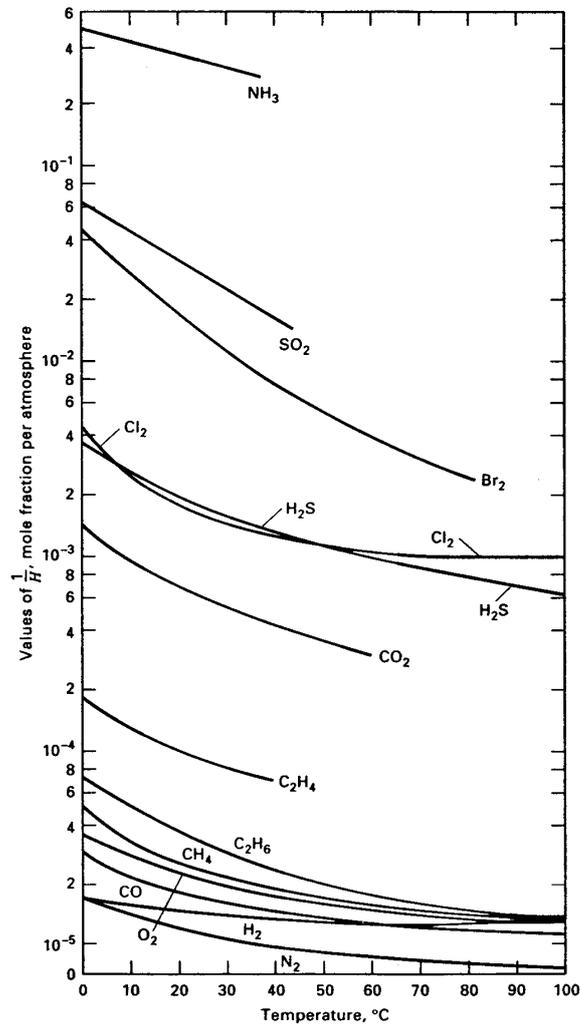


Figura 2.26: Absorción. Variación de la constante de Henry con la temperatura

## 2.2. Cálculo gráfico elemental de equilibrio L/V

En los diagramas que se han visto en apartados anteriores se pueden realizar gráficamente cálculos de equilibrio.

En la figura 2.27 tenemos un diagrama  $T_{xy}$  del equilibrio L/V para un sistema binario. Consideremos la mezcla  $F$  que tiene una composición media de  $z = 0,55$  del componente más volátil, que es el que se suele representar —el otro se obtiene por diferencia. La temperatura de la mezcla es  $225\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Como se ve, en estas condiciones nos encontramos en la zona de dos fases, por lo que la mezcla se encontrará repartida entre un líquido  $L$  de composición  $x$  y un vapor  $V$  de composición  $y$ . Las

composiciones las leemos directamente del diagrama y lo único que nos queda por determinar son las cantidades de líquido y vapor presentes. Esto se puede hacer de manera analítica o gráfica planteando los balances de materia, lo que nos conduce de nuevo a la regla de la palanca:

$$F = L + V \quad (2.16)$$

$$Fz = Lx + Vy \quad (2.17)$$

Eliminando F con el balance de materia total:

$$(L + V)z = Lx + Vy \quad (2.18)$$

$$L(z - x) = V(y - z) \quad (2.19)$$

$$\frac{V}{L} = \frac{z - x}{y - z} = \frac{\overline{LF}}{\overline{FV}} \quad (2.20)$$

Si se bajara la temperatura la cantidad de vapor iría disminuyendo hasta llegar al punto de burbuja  $M$  en el que sólo tenemos líquido saturado. Por debajo de la temperatura de burbuja tendríamos líquido subenfriado. De la misma forma, si aumentamos la temperatura desde  $F$  la fase vapor aumenta hasta que es la única en el punto de rocío  $N$ , a partir de la cual se tiene vapor sobrecalentado.

En un diagrama  $xy$  (para el mismo caso) también se pueden realizar cálculos de equilibrio, aunque la información de temperatura se haya perdido. Una de las aplicaciones es el cálculo de las composiciones de las fases en equilibrio conociendo el porcentaje de la fase vapor sobre el total  $\psi = V/F$ .

Como línea auxiliar se dibuja la diagonal  $y = x$ . Las ecuaciones del cálculo son, como no, las de balance:

$$F = L + V \quad (2.21)$$

$$Fz = Lx + Vy \quad (2.22)$$

Ahora eliminamos L con el balance de materia total:

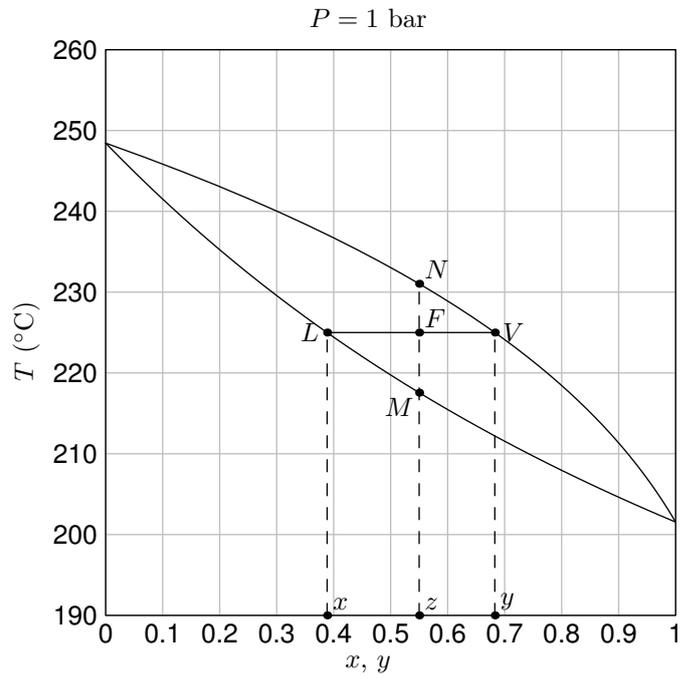
$$L = F - V \quad (2.23)$$

$$Fz = (F - V)x + Vy \quad (2.24)$$

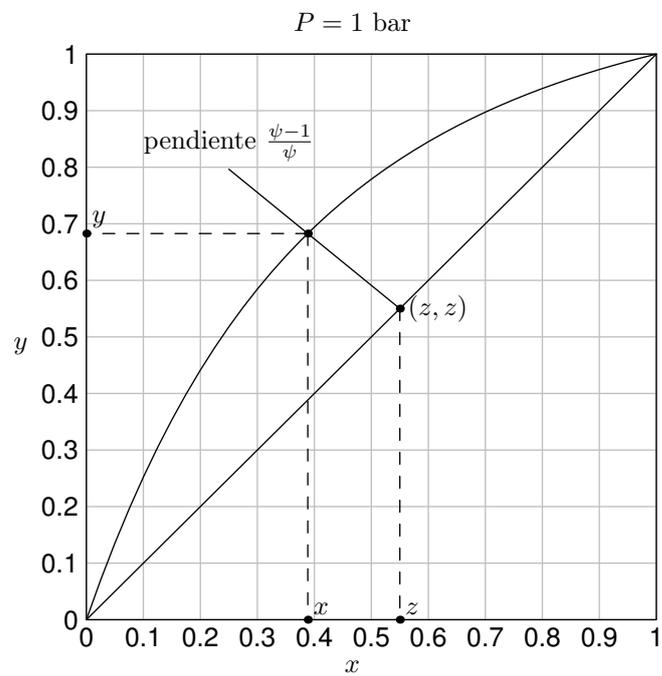
$$z = \frac{F - V}{F}x + \frac{V}{F}y = (1 - \psi)x + \psi y \quad (2.25)$$

$$y = \frac{z}{\psi} - \left( \frac{1 - \psi}{\psi} \right)x = \frac{z}{\psi} + \left( \frac{\psi - 1}{\psi} \right)x \quad (2.26)$$

Esta es la ecuación de una recta que pasa por  $(z, z)$  y tiene pendiente  $(\psi - 1)/\psi$ . La intersección con la curva de equilibrio —la otra ecuación que deben cumplir las composiciones— nos da las soluciones  $x$  e  $y$  (figura 2.28).



**Figura 2.27:** Cálculo en diagrama  $Txy$



**Figura 2.28:** Cálculo en diagrama  $xy$

### 2.3. Equilibrio de fases en sistemas multicomponente

Un sistema está en equilibrio cuando no experimenta cambios al transcurrir el tiempo. Para un sistema en equilibrio con  $F$  fases e  $I$  componentes, sin campos de fuerza externos ni restricciones a la transferencia de materia o energía entre las fases, se cumple:

1. Equilibrio mecánico:

$$P^{[1]} = P^{[2]} = \dots = P^{[F]} = P \quad (2.27)$$

2. Equilibrio térmico:

$$T^{[1]} = T^{[2]} = \dots = T^{[F]} = T \quad (2.28)$$

3. Igualdad de potencial químico para cada componente  $i$ :

$$\mu_i^{[1]} = \mu_i^{[2]} = \dots = \mu_i^{[F]} \quad (2.29)$$

Centrándonos en el equilibrio bifásico líquido/vapor, cumpliéndose las dos primeras condiciones, el criterio de equilibrio de fases se expresa como:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad (2.30)$$

que se suele transformar a su equivalente en términos de fugacidad, que tiene más sentido físico y es más cómoda en los cálculos:

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.31)$$

Recordemos que la relación entre el potencial  $\mu_i$  y la fugacidad es:

$$\mu_i \equiv g_i^*(P^u, T) + RT \ln \left( \frac{f_i}{P^u} \right) \quad (2.32)$$

siendo  $g_i^*$  la función de Gibbs molar del componente  $i$  puro en el estado de gas ideal a la presión  $P^u$  (normalmente 1 bar o 1 ata) y la temperatura  $T$  de la mezcla. La fugacidad (que no es una propiedad parcial) de un componente en una mezcla real de gases cumple:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_i}{y_i P} = 1 \quad (2.33)$$

esto es, se puede identificar con una presión parcial para bajas presiones. Cuando estas condiciones no se dan la relación es el coeficiente de fugacidad del componente en la mezcla:

$$\phi_i \equiv \frac{f_i}{y_i P} \quad (2.34)$$

Por otro lado, recordando la mezcla ideal de Lewis-Randall:

$$f_i = x_i f_i^\square \quad (2.35)$$

siendo  $f_i^\square$  la fugacidad del componente puro a la presión y temperatura de la mezcla en el mismo estado de agregación. Para un líquido estable:

$$f_i^{\square L}(P, T) = \phi_i^{V,s} P_i^s(T) e^{\left( \frac{v_i^L [P - P_i^s(T)]}{RT} \right)} \quad (2.36)$$

donde  $v_i^L$  es el volumen molar del líquido,  $P_i^s$  la presión de saturación del componente  $i$  y  $\phi_i^{V,s}$  el coeficiente de fugacidad del componente como vapor saturado a la temperatura  $T$ . El término:

$$e^{\left( \frac{v_i^L [P - P_i^s(T)]}{RT} \right)} \quad (2.37)$$

es el llamado factor de corrección de Poynting, cuyo valor es en muchos casos aproximadamente la unidad para bajas presiones. Por ello, a baja presión y mezcla ideal:

$$\phi_i^L = \frac{f_i}{x_i P} = \frac{P_i^s}{P} \quad (2.38)$$

Como el uso del coeficiente de fugacidad —obtenido de una ecuación de estado— no da buen resultado, para líquidos se utilizan las actividades y los coeficientes de actividad, definidos como:

$$f_i^L \equiv a_i^L f_i^{\square L} \equiv \gamma_i^L x_i f_i^{\square L} \quad (2.39)$$

con  $\gamma_i^L = \gamma_i^L(P, T, \mathbf{x})$ , esto es, función de datos que podemos medir. Hay varios modelos para calcular el coeficiente de actividad (Wilson, NRTL, UNIQUAC, etc) con hipótesis de desarrollo y campo de aplicación diferentes.

Para una mezcla ideal  $\gamma_i^L = 1$ . Es necesario recordar que la igualdad de actividades de un componente para todas las fases en el equilibrio sólo se cumple si son del mismo estado de agregación.

### 2.3.1. Relación de equilibrio

La relación de equilibrio es el cociente de las fracciones molares de un componente en dos fases:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} \quad (2.40)$$

En función de la manera en que se calcule la fugacidad de los componentes, la ecuación del equilibrio de fases se puede escribir de distintas formas, por ejemplo:

$$\gamma_i^L(P, T, \mathbf{x}) x_i P_i^s(T) \Pi_i(P, T) = \phi_i^V(P, T, \mathbf{y}) y_i P \quad (2.41)$$

que reordenada para dar la relación de equilibrio resulta:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L P_i^s \Pi_i}{\phi_i^V P} \quad (2.42)$$

donde:

$$\Pi_i(P, T) = \phi_i^{V,s} e^{\left( \frac{v_i^L [P - P_i^s(T)]}{RT} \right)} \quad (2.43)$$

El uso de  $K_i = K_i(P, T, \mathbf{x}, \mathbf{y})$  es útil en la presentación de los cálculos, pues remite a un cálculo de propiedades físicas que puede ser muy complejo pero del que sólo nos interesa ese resultado.

En función de los modelos que utilicemos para la representación de las propiedades físicas de las fases obtendremos diferentes expresiones de la relación de equilibrio:

1. Ambas fases con coeficiente de fugacidad . Usada para hidrocarburos con ecuación de estado:

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (2.44)$$

2. Bajas presiones. Fase vapor como gas ideal y  $\Pi_i(P, T)$  igual a la unidad:

$$K_i = \frac{\gamma_i^L P_i^s}{P} \quad (2.45)$$

3. Baja presión y disolución ideal. Se deduce de la combinación de las leyes de Dalton y Raoult:

$$K_i = \frac{P_i^s}{P} \quad (2.46)$$

#### Ley de Dalton

$$P = \sum_{i=1}^I P_i \quad (2.47)$$

$$P_i = y_i P \quad (2.48)$$

#### Ley de Raoult

$$P_i = x_i P_i^s \quad (2.49)$$

4. Ley de Henry ( $P_i = x_i H_i$ ) a baja presión, para componentes incondensables:

$$K_i = \frac{H_i}{P} \quad (2.50)$$

La ley de Henry aparece frecuentemente expresada de otras maneras, en particular como  $x_i = P_i H_i'$ , por lo que hay que tener especial cuidado para evitar errores en los cálculos.

El cociente de las relaciones de equilibrio para dos componentes de una mezcla es una medida del grado de separación. Cuando se trata del equilibrio L/V se conoce como *volatilidad relativa*:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (2.51)$$

Cuanto mayor sea  $\alpha_{ij}$  (con  $K_i \geq K_j$ ) más fácil es la separación. Si el valor es 10.000, se puede conseguir una separación casi total en una sola etapa de equilibrio. Si es próxima a 1, necesitaremos muchas y es probable que otro método resulte más eficiente. Para mezclas ideales en ambas fases:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^s}{P_j^s} \quad (2.52)$$

### 2.3.2. Ecuaciones para el cálculo de equilibrio

El cálculo de equilibrio es un elemento fundamental en el diseño y análisis de operaciones de separación. Se pueden plantear diferentes casos en función de los datos y el resultado que nos interese. El más elemental sería aquel en el que conocemos la composición de algún componente en una de las fases y queremos saber la correspondiente en la otra, lo que determinamos directamente —supuesta conocida— con la relación de equilibrio. Así:

$$y_i = K_i x_i \quad x_i = \frac{y_i}{K_i} \quad (2.53)$$

En realidad para poder usar la expresión anterior debemos conocer el valor de las composiciones en alguna fase y el valor de la relación de equilibrio, lo que implica un cálculo previo. Si no lo hemos hecho, el cálculo más sencillo consiste en determinar las composiciones en equilibrio cuando se conocen la presión y la temperatura. Las ecuaciones que se plantean son:

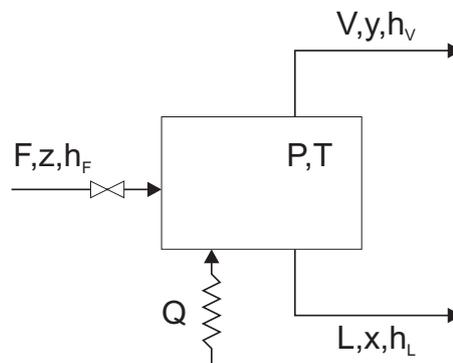
$$y_i = K_i x_i \quad i = 1, \dots, I \quad (2.54)$$

$$\sum_i x_i = 1 \quad (2.55)$$

$$\sum_i y_i = 1 \quad (2.56)$$

Si la relación de equilibrio no depende de las composiciones se trata de un sistema lineal, que se complicaría en caso contrario. Con la solución se pueden trazar las curvas de equilibrio. Las condiciones de equilibrio mecánico y térmico que se hacen explícitas en el caso siguiente se suponen cumplidas.

El caso en el que se considera el equilibrio en un sistema abierto —similar formalmente al de un sistema cerrado cambiando los flujos por masas y energía— se le suele llamar también *flash* por la operación en la que la alimentación es dividida en dos (o más) fases, líquida y vapor, de composición diferente que están en equilibrio.



**Figura 2.29:** Etapa de equilibrio (*flash*)

Las unidades reales pueden ser una única etapa o, más frecuentemente, varias dispuestas para conseguir el grado de separación deseado.

El modelo matemático que se resuelve para un cálculo de equilibrio se compone de elementos ya conocidos. Particularizando para el equilibrio líquido-vapor (L/V):

## 1. Balance de materia

a) Total:

$$F = L + V \quad (2.57)$$

b) Por componentes:

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \quad i = 1, \dots, I \quad (2.58)$$

## 2. Balance de energía

$$Fh_F + Q = Lh_L + Vh_V \quad (2.59)$$

## 3. Equilibrio

a) Mecánico:

$$P_V = P_L = P \quad (2.60)$$

b) Térmico:

$$T_V = T_L = T \quad (2.61)$$

c) De fases:

$$y_i = K_i x_i \quad i = 1, \dots, I \quad (2.62)$$

## 4. Suma de fracciones molares:

$$\sum_i y_i = 1 \quad (2.63)$$

$$\sum_i x_i = 1 \quad (2.64)$$

La relación de equilibrio y las entalpías son función de otras variables:

$$K_i = K_i(P, T, \mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (2.65)$$

$$h_F = h_F(P_F, T_F, \mathbf{z}) \quad (2.66)$$

$$h_L = h_L(P, T, \mathbf{x}) \quad (2.67)$$

$$h_V = h_V(P, T, \mathbf{y}) \quad (2.68)$$

### 2.3.3. Cálculo algebraico del equilibrio bifásico

Como primer paso, vamos a determinar los grados de libertad de las ecuaciones planteadas en el apartado 2.3.2:

$F = L + V$	1
$Fz_i = Lx_i + Vy_i$	$I$
$Fh_F + Q = Lh_L + Vh_V$	1
$y_i = K_i x_i$	$I$
$\sum_i y_i = 1$	1
$\sum_i x_i = 1$	1
Ecuaciones	$2I + 4$

Si analizamos las ecuaciones anteriores descubriremos que no son independientes. En efecto, conocidas  $z_i$  con  $\sum_i z_i = 1$ , la sustitución de las sumas de composiciones en la suma de las ecuaciones de balances por componentes producen el balance total:

$$F \sum_i z_i = L \sum_i x_i + V \sum_i y_i \equiv F = L + V \quad (2.69)$$

Por tanto debemos eliminar una de las ecuaciones, por ejemplo el balance total o el balance para uno de los componentes. En el método de Rachford-Rice que utilizaremos se elimina una ecuación restando los sumatorios de composiciones:

$$\sum_i y_i - \sum_i x_i = 0 \quad (2.70)$$

Esta elección no es intuitiva, pero proporciona buenas características a la hora de resolver las ecuaciones como veremos.

Por tanto tenemos  $2I + 3$  ecuaciones.

Dado que la relación de equilibrio y las entalpías son función de otras variables:

$$K_i = K_i(T, P, \mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (2.71)$$

$$h_F = h_F(T_F, P_F, \mathbf{z}) \quad (2.72)$$

$$h_L = h_L(T, P, \mathbf{x}) \quad (2.73)$$

$$h_V = h_V(T, P, \mathbf{y}) \quad (2.74)$$

y suponiendo conocida la corriente de alimentación:  $F, T_F, P_F, \mathbf{z}$  nos quedan las siguientes variables:

$T, P$	2
$L, V$	2
$x_i, y_i$	2I
$Q$	1
Variables	2I + 5

Los grados de libertad resultantes son 2, que son las especificaciones que podemos imponer en el cálculo. No todas las combinaciones son posibles (por ejemplo no podemos fijar  $L$  y  $V$ ) y estudiaremos los casos más comunes, que sirven de pauta para otros. Comenzaremos con simplificaciones, para acabar en el caso más general.

### Flash isoterma con $K_i$ independiente de la composición. Especificación de $P$ y $T$

Las ecuaciones que queremos resolver son:

$$F - (L + V) = 0 \quad (2.75)$$

$$Fz_i - (Lx_i + Vy_i) = 0 \quad (2.76)$$

$$Fh_F + Q - (Lh_L + Vh_V) = 0 \quad (2.77)$$

$$y_i - K_i x_i = 0 \quad (2.78)$$

$$\sum_i y_i - \sum_i x_i = 0 \quad (2.79)$$

Este sistema (con su cálculo incluido de las propiedades físicas) se puede ver de forma global como:

$$\mathcal{F}(L, V, \mathbf{x}, \mathbf{y}, Q) = \mathbf{0} \quad (2.80)$$

y aplicar un método general para sistemas de ecuaciones no lineales como el de Newton. Sin embargo, a no ser que proporcionemos valores iniciales muy cercanos a la solución, la convergencia puede ser difícil. Por ello hay que adoptar métodos de solución específicos. El más utilizado es el de Rachford-Rice, donde supondremos que *las relaciones de equilibrio son independientes de las composiciones* (y por tanto constantes al haber fijado  $P$  y  $T$ ), lo que ocurre en sistemas ideales.

El método manipula las ecuaciones para obtener una expresión en función de la relación  $V/F = \psi$ . En primer lugar despejamos  $z_i$  en el balance de componentes (2.76) y  $L$  en el total (2.75), sustituyendo en el primero:

$$z_i = \frac{L}{F}x_i + \frac{V}{F}y_i \quad (2.81)$$

$$L = F - V \quad (2.82)$$

$$z_i = \frac{F-V}{F}x_i + \frac{V}{F}y_i = \left(1 - \frac{V}{F}\right)x_i + \frac{V}{F}y_i = (1 - \psi)x_i + \psi y_i \quad (2.83)$$

En esta última expresión sustituimos  $y_i$  con la ecuación (2.78) despejando  $x_i$ :

$$z_i = (1 - \psi)x_i + \psi K_i x_i \quad (2.84)$$

$$x_i = \frac{z_i}{(K_i - 1)\psi + 1} \quad (2.85)$$

Sustituimos ahora  $x_i$  en la ecuación del equilibrio:

$$y_i = \frac{K_i z_i}{(K_i - 1)\psi + 1} \quad (2.86)$$

y sustituimos las dos últimas expresiones en la diferencia de sumatorios:

$$\sum_i y_i - \sum_i x_i = \sum_i \frac{K_i z_i}{(K_i - 1)\psi + 1} - \sum_i \frac{z_i}{(K_i - 1)\psi + 1} = \sum_i \frac{(K_i - 1)z_i}{(K_i - 1)\psi + 1} = 0 \quad (2.87)$$

una ecuación con la única incógnita  $\psi$ .

Los pasos del cálculo son:

1. Resolver la ecuación:

$$f(\psi) = \sum_i \frac{(K_i - 1)z_i}{(K_i - 1)\psi + 1} = 0 \quad (2.88)$$

cuya única incógnita es  $\psi = V/F$ . Por ejemplo con el método de Newton.

2. Calcular los caudales de salida:

$$V = \psi F \quad (2.89)$$

$$L = F - V \quad (2.90)$$

3. Calcular las composiciones en equilibrio:

$$x_i = \frac{z_i}{(K_i - 1)\psi + 1} \quad (2.91)$$

$$y_i = K_i x_i \quad (2.92)$$

4. Calcular el calor aportado:

$$Q = Lh_L + Vh_V - Fh_F \quad (2.93)$$

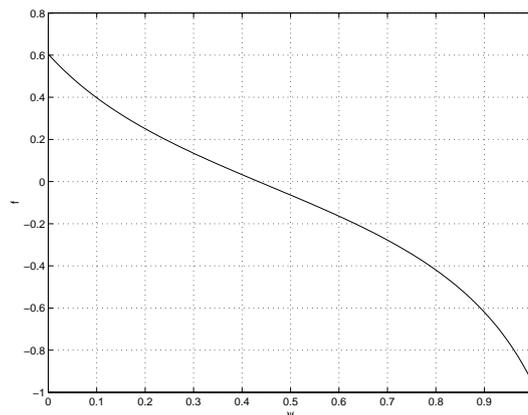
Comentarios:

- La ventaja de esta forma de resolverlo es que la función  $f(\psi)$  elegida tiene buenas características para su solución:

1. Su derivada:

$$f'(\psi) = - \sum_i \frac{(K_i - 1)^2 z_i}{[(K_i - 1)\psi + 1]^2} \quad (2.94)$$

es siempre negativa, indicando que es una función monótona, con una única raíz, sin máximos ni mínimos locales (figura 2.30).

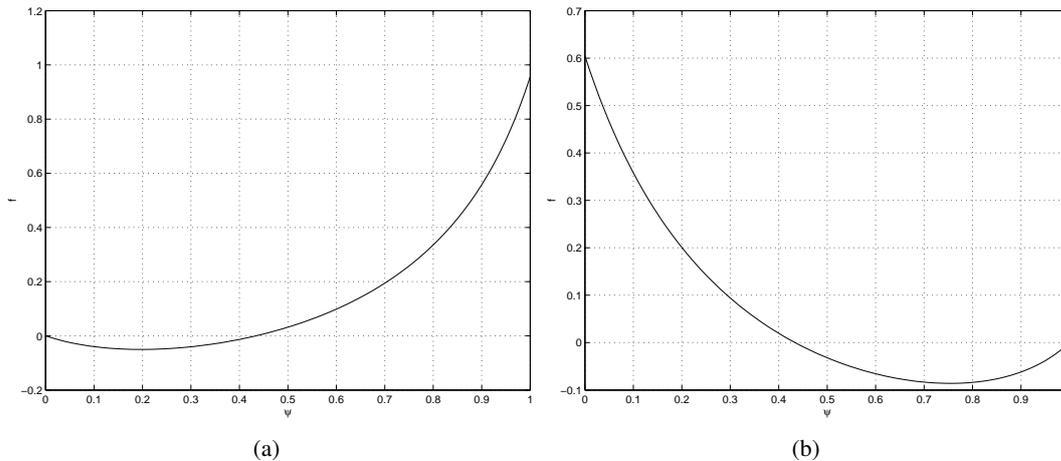


**Figura 2.30:** Función  $f(\psi)$  para la eliminación de Rachdford y Rice

Esto no ocurre con otras funciones posibles como la deducida de eliminar  $\sum x_i = 1$  o  $\sum y_i = 1$  (figura 2.31). Por ejemplo, la primera tiene siempre una raíz en cero y un mínimo local que puede dar problemas de convergencia.

2. La variable de iteración  $V/F$  está acotada entre 0 y 1. Si se elige por ejemplo  $L/V$ , ésta puede variar entre 0 e  $\infty$ .
  3. La función es bastante lineal.
- Una de las formas de resolver (2.88) es el método de Newton —también llamado de Newton-Raphson. Este método se deduce del desarrollo de la función en serie de Taylor respecto a un punto, truncando a partir de los términos de segundo orden:

$$f(x + \Delta x) \approx f(x) + f'(x)\Delta x = 0 \quad (2.95)$$



**Figura 2.31:** Función  $f(\psi)$  eliminando (a)  $\sum x_i = 1$  y (b)  $\sum y_i = 1$

Si la función es suficientemente lineal y estamos cerca de la solución, los términos superiores son despreciables y podemos encontrar la solución despejando de la aproximación:

$$\Delta x = -\frac{f(x)}{f'(x)} \quad (2.96)$$

Si este valor no es suficientemente bueno, podemos aplicarlo otra vez para aproximarnos más a la solución exacta —orden de convergencia cuadrático— con la fórmula iterativa:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (2.97)$$

Cuando la función es fuertemente (incluso no tan fuertemente) no lineal o el valor inicial no está cerca de la solución el método diverge o converge a una solución no deseada también muy rápidamente.

Hay más métodos para hallar la solución de una ecuación en una incógnita como el de la bisección, secante, Regula Falsi, variantes del de Newton, etc.

¿Cuándo se para la iteración? Podemos pensar en dos criterios: que el valor de función esté próximo a cero ( $f(x_n) \leq \epsilon$ ) o que el nuevo valor de la raíz no varíe apenas respecto al último ( $|x_{n+1} - x_n| \leq \epsilon$ ). En general, por separado los dos pueden conducir a un error. Para el cálculo de equilibrio un criterio recomendado es:

$$\frac{|\psi_{n+1} - \psi_n|}{\psi_n} \leq 0,0001 \quad (2.98)$$

- Una dificultad adicional es que las ecuaciones del equilibrio de fases son válidas si hay dos fases, lo que no tenemos garantizado según las especificaciones. Por ello debemos comprobar que hay una raíz para  $V/F$  entre 0 y 1. Un criterio que se puede deducir del cálculo para punto de rocío y burbuja que veremos más adelante se basa en el cálculo de la función (2.88) para  $\psi = 0$  y  $\psi = 1$ :

$f(0) = \sum_i K_i z_i - 1$	$f(1) = 1 - \sum_i z_i / K_i$	Estado
$< 0$	$< 0$	Líquido subenfriado
$= 0$	$< 0$	Líquido saturado
$> 0$	$< 0$	Mezcla de líquido y vapor
$> 0$	$= 0$	Vapor saturado
$> 0$	$> 0$	Vapor sobrecalentado

En esta tabla observamos que si todas las relaciones de equilibrio son mayores que 1 se tendrá vapor sobrecalentado y que si todas son inferiores a 1 la condición será de líquido subenfriado.

### Flash isoterma con $K_i$ dependiente de la composición. Especificación de $P$ y $T$

En general, y particularmente cuando el sistema se aleja de la idealidad, la relación de equilibrio depende de la composición de las fases y por tanto (2.88) no se desacopla, debiendo resolver el sistema de  $2I + 1$  ecuaciones y variables:

$$\begin{aligned}
 f(\boldsymbol{\psi}, \mathbf{x}, \mathbf{y}) &= \sum_i \frac{(K_i - 1)z_i}{(K_i - 1)\boldsymbol{\psi} + 1} = 0 \\
 x_i - \frac{z_i}{(K_i - 1)\boldsymbol{\psi} + 1} &= 0 \quad i = 1, \dots, I \\
 y_i - K_i x_i &= 0 \quad i = 1, \dots, I
 \end{aligned}
 \tag{2.99}$$

Lo que podemos reescribir como:

$$\mathbf{f}(\boldsymbol{\Psi}) = \mathbf{0} \tag{2.100}$$

con  $\boldsymbol{\Psi} = [\boldsymbol{\psi}, \mathbf{x}, \mathbf{y}]$ , que podríamos intentar resolver con el método de Newton multivariable:

$$\boldsymbol{\Psi}_{n+1} = \boldsymbol{\Psi}_n - \mathbf{J}^{-1}(\boldsymbol{\Psi}_n)\mathbf{f}(\boldsymbol{\Psi}_n) \tag{2.101}$$

siendo  $\mathbf{J}^{-1}(\boldsymbol{\Psi}_n) = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \boldsymbol{\Psi}} \Big|_{\boldsymbol{\Psi}=\boldsymbol{\Psi}_n}$  el jacobiano del sistema.

Sin embargo, no es tan buena idea como parece. En primer lugar, debemos darnos cuenta que la mayor parte del cálculo se encuentra en las propiedades físicas, que están representadas aquí por las relaciones de equilibrio  $K_i$ . Detrás de estas letras hay muchas operaciones en pasos intermedios, con funciones muchas veces complejas.

El cálculo del jacobiano significa inicialmente la determinación de  $(2I + 1)^2$  derivadas parciales. Las derivadas respecto a  $\boldsymbol{\psi}$  se anulan salvo en la única ecuación en que aparece,  $f$ , donde tenemos la expresión analítica (2.94). La parte costosa es la evaluación de las  $2I^2$  derivadas de  $K_i$  respecto a las composiciones que, salvo si se tiene un sistema optimizado de diferenciación automática o la expresión analítica, muy probablemente se aproximarán por diferencias finitas. Todo esto para cada iteración del método de Newton.

En la práctica se emplean diferentes estrategias con las que, según los casos, se obtienen buenos resultados intentando evitar en lo posible el número de evaluaciones de las funciones  $K_i$ . Conviene decir aquí que el cálculo de equilibrio no es un problema trivial si no nos limitamos a casos concretos y que esta exposición sólo tiene un carácter introductorio.

En la figura 2.32 se presenta un método sencillo —una variante del de sustitución directa— que puede no ser rápido o no converger. Los nuevos valores de las composiciones se calculan a través de su normalización, es decir, haciendo que sumen 1. (Nótese que se usa el subíndice  $n$  para las iteraciones de las composiciones y el subíndice  $i$  para los elementos del vector de composiciones).

La dificultad que se citó en el apartado anterior referida a la existencia o no de dos fases, aquí se multiplica, pues en función de valores intermedios de las composiciones, puede cambiar el número de fases, produciéndose una discontinuidad que complique la convergencia.

Una comprobación elemental, en cualquier caso, es determinar los puntos de burbuja y rocío de la alimentación para saber si en las condiciones de  $T$  y  $P$  especificadas tendremos dos fases o sólo una.

### Punto de burbuja. Especificación de $P$ (o $T$ ) y $V/F = 0$

En los cálculos de punto de burbuja se puede determinar la temperatura que a una presión  $P$  tiene el líquido saturado de una composición  $\mathbf{z}$  o la presión del mismo para una temperatura  $T$ .

En ambos casos  $\psi = V/F = 0$  y la ecuación (2.87) queda como:

$$\sum_i (K_i - 1)z_i = \sum_i K_i z_i - \sum_i z_i = 0 \Rightarrow \sum_i K_i z_i = 1 \quad (2.102)$$

Según la variable especificada, ésta es una función de  $T$  o de  $P$  y la podemos resolver por un método iterativo.

Para que la convergencia sea más rápida, se puede tener en cuenta que  $K_i$  tiende a variar según  $1/P$  y  $e^{1/T}$  por lo que se puede transformar la función inicial para que sea más lineal.

- Para calcular la temperatura de burbuja podemos usar:

$$f_1(T) = \ln \left( \sum_i K_i z_i \right) = 0 \quad (2.103)$$

o mejor aun:

$$f_2(1/T) = \ln \left( \sum_i K_i z_i \right) = 0 \quad (2.104)$$

- Para la presión de burbuja:

$$f_3(1/P) = \sum_i K_i z_i - 1 = 0 \quad (2.105)$$

Si las relaciones de equilibrio no dependen de la composición, las expresiones anteriores son las únicas que se resuelven. Si, como en el caso más general, las  $K_i$  dependen de la composición se puede anidar el anterior cálculo en otro similar al de la figura 2.32, si bien ahora sólo será incógnita la composición del vapor en equilibrio.

### Punto de rocío. Especificación de $P$ (o $T$ ) y $V/F = 1$

En los cálculos de punto de rocío se puede determinar la temperatura que a una presión  $P$  tiene el vapor saturado de una composición  $\mathbf{z}$  o la presión del mismo para una temperatura  $T$ .

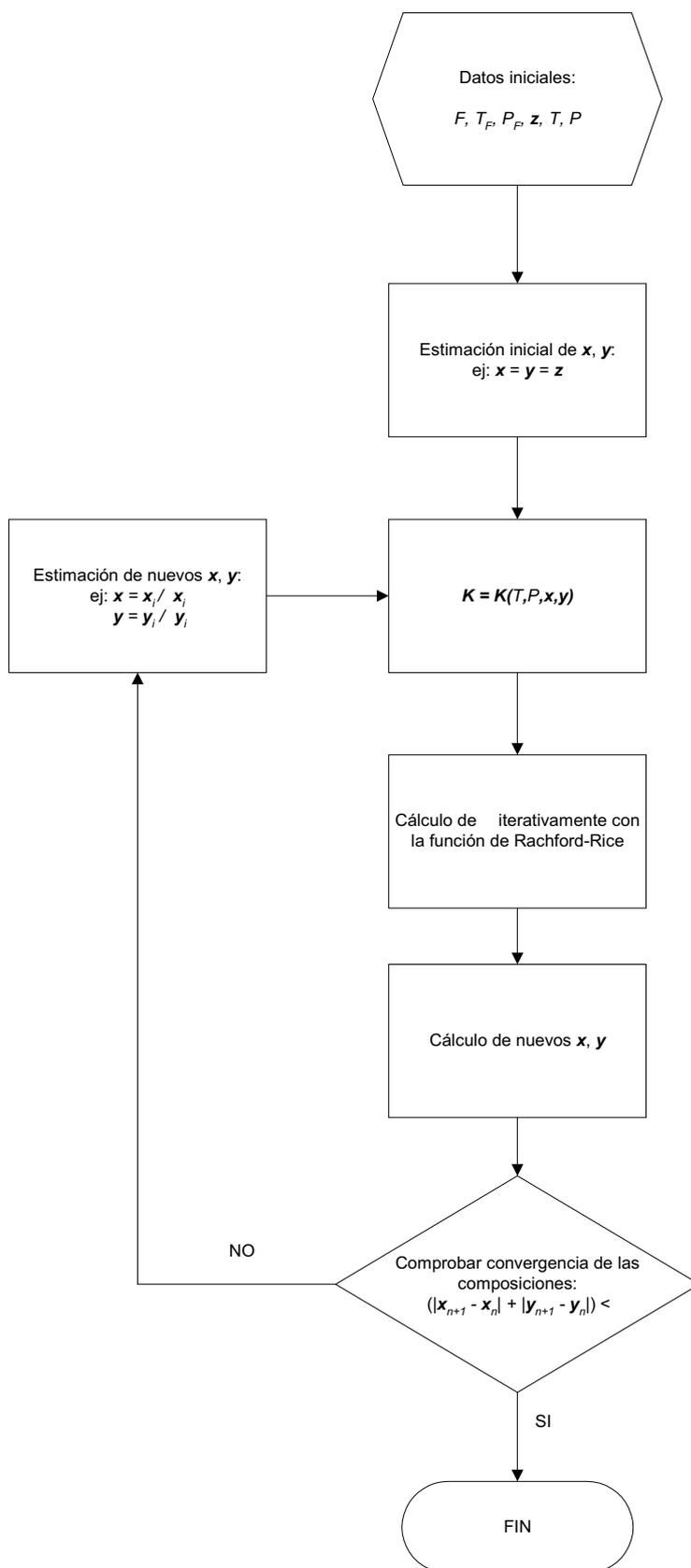


Figura 2.32: Diagrama de flujo para cálculo

Ahora  $\psi = V/F = 1$  y la ecuación (2.87) queda como:

$$\sum_i \frac{(K_i - 1)z_i}{K_i} = \sum_i \frac{z_i}{K_i} - \sum_i z_i = 0 \Rightarrow \sum_i \frac{z_i}{K_i} = 1 \quad (2.106)$$

Como en el punto de burbuja, ésta es una función de  $T$  o de  $P$  y la podemos resolver por un método iterativo, con posibles transformaciones para acelerar la convergencia:

- Para calcular la temperatura de burbuja podemos usar:

$$f_1(T) = \ln \left( \sum_i \frac{z_i}{K_i} \right) = 0 \quad (2.107)$$

o mejor aun:

$$f_2(1/T) = \ln \left( \sum_i \frac{z_i}{K_i} \right) = 0 \quad (2.108)$$

- Para la presión de burbuja:

$$f_3(P) = \sum_i \frac{z_i}{K_i} - 1 = 0 \quad (2.109)$$

(no es  $1/P$  pues  $K_i$  aparece en el denominador).

El anidamiento en un bucle para la composición es similar al caso del punto de burbuja.

# Sistemas multietapa

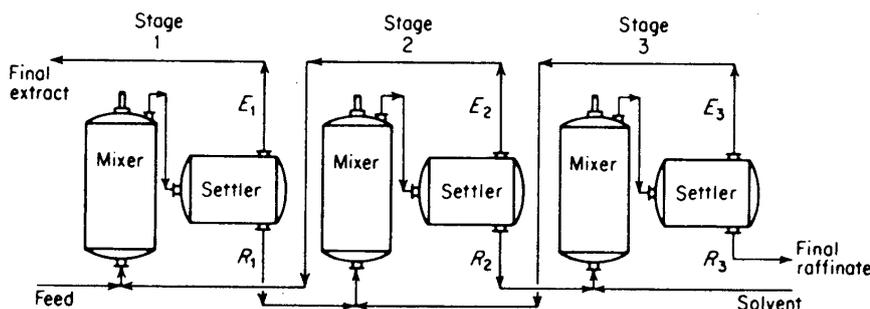
# 3

Un sistema de separación multietapa es un grupo de etapas de separación, normalmente de equilibrio, conectadas de cierta manera a fin de:

1. Conseguir una separación que no se puede alcanzar en una etapa.
2. Reducir la cantidad de agente separador necesaria para la separación.

Aunque en la realidad no se alcance el equilibrio en las etapas, en el modelo ideal más utilizado para el diseño y análisis se suele considerar que sí.

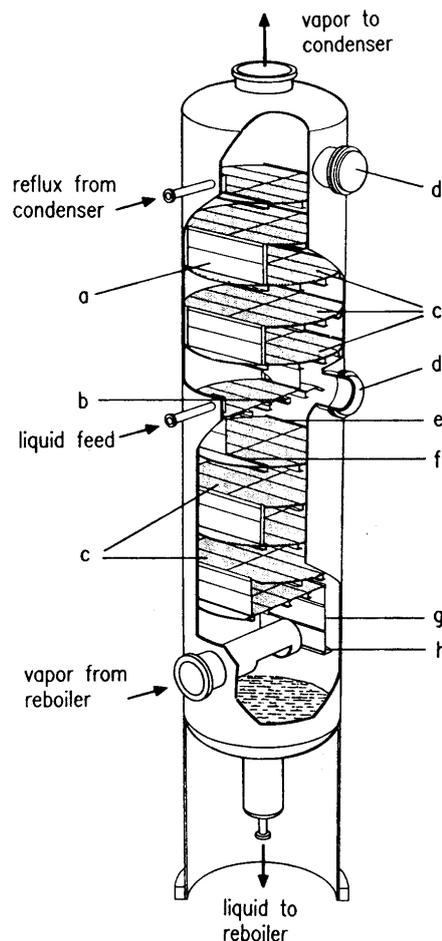
La configuración física de los equipos de separación muestra frecuentemente las distintas etapas. Por ejemplo, en la unidad de extracción L-L de la figura 3.1 podemos distinguir tres etapas compuestas cada una por un mezclador donde se ponen en contacto las dos fases líquidas y un sedimentador donde se separan por decantación, idealmente en equilibrio.



**Figura 3.1:** Grupo de mezcladores-sedimentadores para extracción líquido-líquido

De la misma forma, en las columnas de platos (figura 3.2) que se usan para destilación, las etapas se corresponden con los platos. En cada uno, el líquido que llega del plato superior discurre por el plato —que puede ser una bandeja con perforaciones— hasta el extremo opuesto donde cae por el vertedero al plato inferior. El vapor que asciende, pasa a través de las perforaciones de los platos —impidiendo que

el líquido caiga por ello— poniéndose en contacto con el líquido para que se produzca la transferencia de materia antes de pasar el plato superior. Dependiendo de los componentes y condiciones de operación las concentraciones en las fases que abandonan el plato pueden estar en equilibrio, ser peores o mejores que éste —mejores respecto a la etapa de equilibrio ideal, más adelante se verá por qué. La relación entre lo obtenido y el supuesto equilibrio será la *eficacia*.

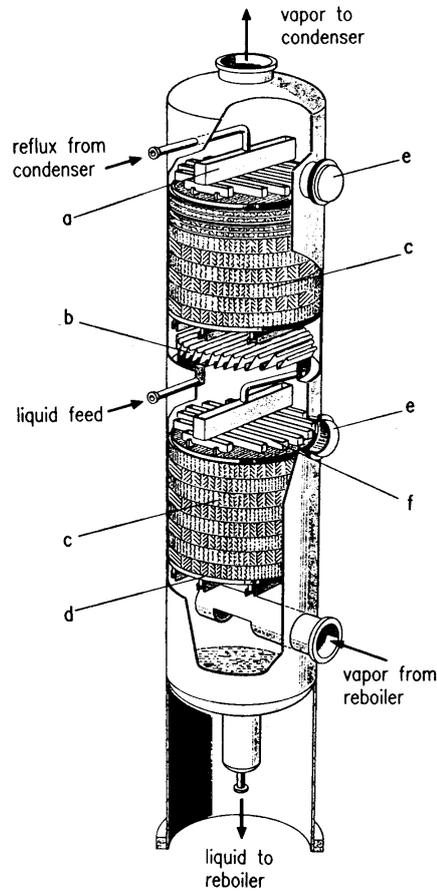


**Figura 3.2:** Columna de platos

Otro tipo de columnas usadas en destilación son las de relleno (figura 3.3), en las que el vapor que asciende y el líquido que baja lo hacen a través de un medio continuo (el relleno) que proporciona una alta superficie de contacto. Aquí resulta difícil hablar de etapas puesto que la separación se hace a lo largo de un lecho donde no hay compartimentos que se puedan identificar con etapas de equilibrio.

Se utilizan dos métodos para tratar estos equipos donde también se consiguen los dos objetivos de los sistemas multietapa:

1. Integrando las ecuaciones diferenciales de transferencia de materia (lo que llamaremos *modelos de transporte*) a lo largo del medio continuo.



**Figura 3.3:** Columna de relleno

2. Aplicando los métodos de etapas de equilibrio y relacionando de forma empírica una etapa con una altura de relleno (*altura equivalente de una etapa teórica*).

En apartados siguientes se esbozarán los fundamentos de ambos.

### 3.1. Modelos de sistemas multietapa

Como se acaba de decir, podemos distinguir fundamentalmente dos formas de modelizar los equipos utilizados en separaciones por transferencia de materia. Además cabe considerar un tercer caso que mezcla equilibrio y transporte. Por tanto, los modelos que nos encontramos son:

1. **Modelos de equilibrio**, donde suponemos que en cada etapa se alcanza el equilibrio. Esta idealización viene sugerida por la misma estructura física de los equipos de separación, compartimentados en recintos donde se puede alcanzar el equilibrio y separar las fases para ser conducidas a las siguientes etapas.

Por otro lado, los métodos de cálculo para regímenes estacionarios resultan relativamente cómodos y conocidos. Para compensar las desviaciones del equilibrio se utiliza el concepto de eficacia, fracción de la separación que se alcanzaría si fuera ideal.

2. **Modelos de transporte** o cinéticos (*rate, non-equilibrium*), donde se utilizan directamente las ecuaciones que representan la velocidad de transferencia de materia. Tradicionalmente, se han aplicado a los equipos donde no se reconocía una estructura definida de etapas, como las torres de relleno, en las que el medio es continuo.

Paradójicamente, dada la comodidad y el desarrollo de los modelos de equilibrio así como la incertidumbre en la determinación de los parámetros cinéticos, es normal calcular los equipos de estructura continua con modelos de equilibrio aplicando el concepto de «altura equivalente del plato teórico».

3. **Modelos mixtos.** Últimamente se están aplicando métodos de transporte a equipos donde hay etapas, de forma que no es necesario utilizar eficacias (empíricas) cuando hay desviaciones del equilibrio. En esencia, para cada etapa se considera que hay equilibrio en la interfase pero resistencia al transporte (de materia y de energía) en las películas adyacentes.

La contrapartida es que se trata de modelos más complejos y para los que se necesita conocer más datos, como los coeficientes de transferencia.

### 3.1.1. Disposiciones de flujo

Las etapas de un sistema de separación se pueden conectar de diferentes formas. Distinguiremos tres disposiciones de flujo básicas: paralelo, cruzado y contracorriente.

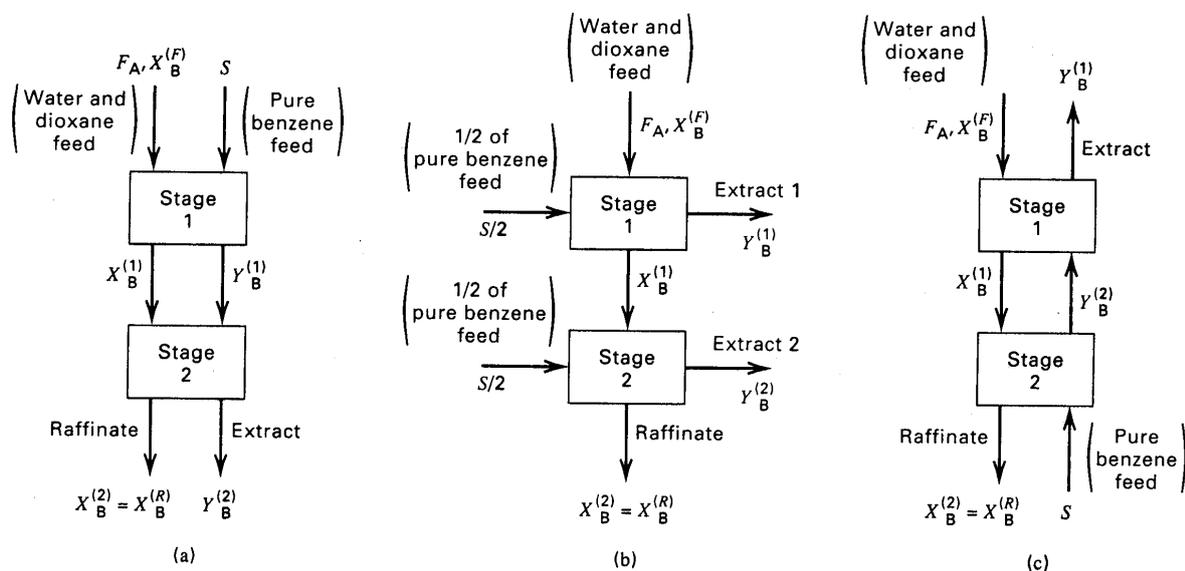


Figura 3.4: Sistema multietapa con flujos (a) paralelo, (b) cruzado y (c) contracorriente

### Flujo en paralelo o equicorriente

En esta disposición (figura 3.4(a)), las dos salidas de una etapa alimentan la siguiente. Realmente, si las corrientes de salida están en equilibrio, seguirán estándolo en las siguientes (manteniéndose la presión y temperatura iguales) por lo que cualquier número de etapas sería equivalente a una sola de equilibrio.

En la práctica, varias etapas en paralelo pueden significar la provisión de mayor tiempo de residencia para que realmente se alcance el equilibrio.

### Flujo cruzado

En el flujo cruzado (figura 3.4(b)), una de las corrientes va pasando sucesivamente por todas las etapas, mientras que la otra fase se aporta a cada etapa sin ser conducida a otras. En el flujo cruzado se consigue una separación mayor que en una sola etapa, para las mismas condiciones globales —la misma adición de agente separador o energía.

### Flujo en contracorriente

La disposición en contracorriente (figura 3.4(c)) mueve en sentidos contrarios las dos corrientes separadas de cada etapa. De esta forma conseguimos aproximarnos a las condiciones de una salida en equilibrio con la alimentación al sistema, lo que sería nuestro límite en la separación por este método.

La disposición de etapas en contracorriente resulta la más eficaz de las tres consiguiendo una mayor separación o un menor consumo de agente separador, como se muestra en la comparación de la figura 3.5.

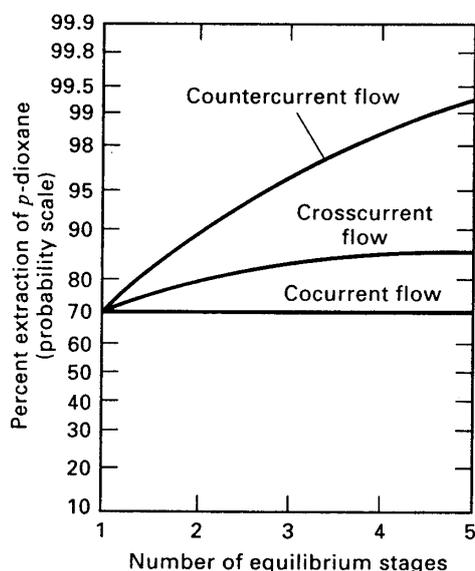


Figura 3.5: Rendimiento para las distintas disposiciones de flujos

### 3.1.2. Análisis de grados de libertad

El elemento constructivo de un sistema multietapa es la etapa de equilibrio, lo que en destilación se conoce como plato teórico (por suponerse que idealmente se alcanza el equilibrio). Para modelos de equilibrio, las ecuaciones que lo modelizan son las ya estudiadas del cálculo de equilibrio.

La combinación de varias de estas etapas constituye un sistema de ecuaciones no lineales cuya solución resulta difícil en general. Gran parte de los métodos que se han propuesto para el cálculo de equipos de separación, y que estudiaremos en los siguientes capítulos, no son más que estrategias, a veces con simplificaciones, para resolver de forma numérica o gráfica el sistema que vamos a plantear ahora .

Otro aspecto importante que antecede a la solución del sistema, y después de haber sido correctamente modelizado, es el del análisis de los grados de libertad para que la especificación de datos conduzca a un sistema determinado.

#### Una etapa

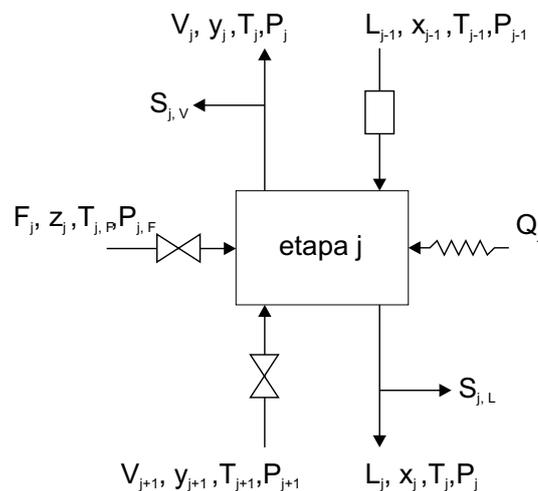


Figura 3.6: Modelo para una etapa de equilibrio

Comenzaremos escribiendo las ecuaciones que modelizan la etapa de equilibrio  $j$  cuyas entradas y salidas representamos en la figura 3.6. En ella, que referiremos a la nomenclatura de la destilación pero que es aplicable en otros sistemas con dos fases, entran corrientes de las etapas anterior ( $L_{j-1}$ ) y posterior ( $V_{j+1}$ ), cada una de una fase distinta, así como una posible alimentación externa de cualquier fase  $F_j$ .

Todas las corrientes (de materia) están definidas por su temperatura  $T$ , presión  $P$  y composición  $x$  para una fase e  $y$  para la otra; si es una mezcla o no conocemos la fase utilizamos  $z$ . Dado que hay una diferencia de presión o altura hidrostática que impulsan la circulación de fluidos entre fases se indican con símbolos en la figura. De la etapa salen *en equilibrio* dos corrientes  $V_j$  y  $L_j$  con la misma presión y temperatura. De ellas se pueden sangrar (corrientes laterales) del sistema los caudales  $S_{j,V}$  y  $S_{j,L}$  respectivamente. Por último el intercambio térmico de la etapa se representa por la corriente de energía  $Q_j$ .

Con este modelo de etapa planteamos las ecuaciones que repetiremos para un sistema con  $I$  componentes:

1. Balance de materia I ecuaciones

$$L_{j-1}x_{j-1,i} + V_{j+1}y_{j+1,i} + F_jz_{j,i} - (L_j + S_{j,L})x_{j,i} - (V_j + S_{j,V})y_{j,i} = 0 \quad (3.1)$$

2. Equilibrio I ecuaciones

$$y_{j,i} - K_{j,i}x_{j,i} = 0 \quad (3.2)$$

3. Suma de fracciones molares 2 ecuaciones

$$\sum x_{j,i} - 1 = 0 \quad (3.3)$$

$$\sum y_{j,i} - 1 = 0 \quad (3.4)$$

4. Balance de energía 1 ecuación

$$L_{j-1}h_{j-1,L} + V_{j+1}h_{j+1,V} + F_jh_{j,F} + Q_j - (L_j + S_{j,L})h_{j,L} - (V_j + S_{j,V})h_{j,V} = 0 \quad (3.5)$$

Estas ecuaciones son conocidas como *MESH: Material, Equilibrium, Summation y Heat*. Se pueden encontrar variaciones de este modelo.

El análisis elemental de grados de libertad consiste en comparar el número de ecuaciones y el de variables (¡cuidado!, la igualdad de ambos no asegura un sistema determinado). Las variables que consideramos son:

1. Caudales 7 variables

$$F_j, L_j, V_j, L_{j-1}, V_{j+1}, S_{j,L}, S_{j,V}$$

2. Composiciones 5 · I variables

$$z_j, x_j, y_j, x_{j-1}, y_{j+1}$$

3. Presiones y temperaturas 8 variables

$$T_{j,F}, P_{j,F}, T_{j-1}, P_{j-1}, T_j, P_j, T_{j+1}, P_{j+1}$$

4. Calor aportado 1 variable

$$Q_j$$

Las constantes de equilibrio y las entalpías:

$$K_{j,i} = K_{j,i}(T_j, P_j, x_j, y_j)$$

$$h = h(T, P, z)$$

son funciones de las variables anteriores y no entran en la cuenta. De esta forma tenemos:

$$\begin{array}{r}
 5 \cdot I + 16 \text{ Variables} \\
 2 \cdot I + 3 \text{ Ecuaciones} \\
 \hline
 3 \cdot I + 13 \text{ Grados de libertad}
 \end{array}$$

Una situación común es que se tengan como datos:

- Las alimentaciones a la etapa:

$$F_j, z_j, T_{j,F}, P_{j,F} \quad I+3$$

$$L_{j-1}, x_{j-1}, T_{j-1}, P_{j-1} \quad I+3$$

$$V_{j+1}, y_{j+1}, T_{j+1}, P_{j+1} \quad I+3$$

- Las extracciones laterales:  $S_{j,L}, S_{j,V}$  2
- La presión de operación:  $P_j$  1
- El calor aportado:  $Q_j$  1

---


$$3 \cdot I + 13$$

Lo que completa los grados de libertad restantes. Visto desde otro ángulo, la especificación de este número de variables como datos conocidos iguala el número de incógnitas al de ecuaciones:

$$\begin{array}{r}
 5 \cdot I + 16 \text{ Variables} \\
 - 3 \cdot I + 13 \text{ Datos especificados} \\
 \hline
 2 \cdot I + 3 \text{ Incógnitas}
 \end{array}$$

Nótese que estamos, por el momento, ignorando las relaciones hidráulicas que determinan los caudales internos, aunque en realidad estén acopladas con las ecuaciones anteriores.

### Dos etapas

Analicemos ahora los grados de libertad resultantes cuando unimos dos etapas conectando las entradas y salidas correspondientes (figura 3.7). Suponemos conocidas todas las alimentaciones externas del sistema, pero no las corrientes internas.

Sumando las variables y ecuaciones para dos etapas tenemos:

$$\text{Variables: } 2(5 \cdot I + 16)$$

$$\text{Ecuaciones: } 2(2 \cdot I + 3)$$

La conexión de corrientes es equivalente en términos matemáticos a igualar los valores de caudal, composición, temperatura y presión para las conectadas, lo que reduce en  $2(I+3)$  el número de variables (o, si se quiere ver de otro modo, aumenta en la misma cantidad el número de ecuaciones).

$$\begin{array}{r}
 \text{Variables: } 2(4 \cdot I + 13) \\
 \text{Ecuaciones: } 2(2 \cdot I + 3) \\
 \hline
 2(2 \cdot I + 10)
 \end{array}$$

Que es el número de grados de libertad que deben cubrir las especificaciones:

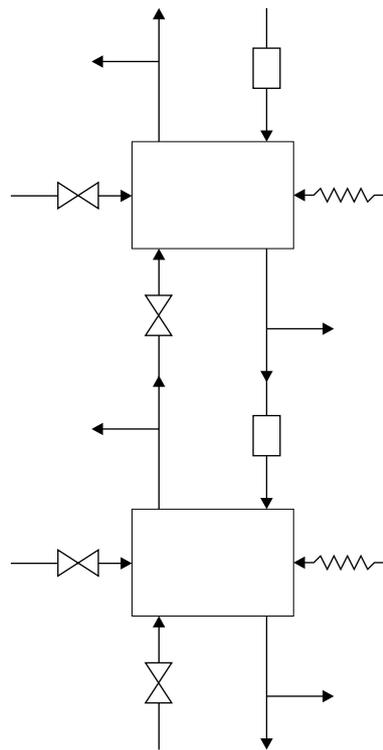


Figura 3.7: Modelo para dos etapas

Dos alimentaciones:	$2(I + 3)$
Entradas externas $L$ y $V$ :	$2(I + 3)$
Extracciones laterales	$2(2)$
Presiones	$2$
Calores aportados	$2$
	$2(2 \cdot I + 10)$

 **$N$  etapas**

Como en el caso anterior, sumando las variables y ecuaciones:

$$\begin{aligned} \text{Variables:} & \quad N(5 \cdot I + 16) \\ \text{Ecuaciones:} & \quad N(2 \cdot I + 3) \end{aligned}$$

Reduciendo el sistema por la conexión de variables internas:

$$\begin{array}{r} \text{Variables:} \quad N(5 \cdot I + 16) \\ \text{Conexiones:} \quad -(N - 1)2(I + 3) = - \\ \hline \text{Variables:} \quad N(3 \cdot I + 10) + 2(I + 3) \end{array}$$

Los grados de libertad:

$$\begin{array}{r} \text{Variables:} \quad N(3 \cdot I + 10) + 2(I + 3) \\ \text{Ecuaciones:} \quad N(2 \cdot I + 3) \\ \hline N(I + 7) + 2(I + 3) \end{array}$$

deben ser cubiertos por las especificaciones. Por ejemplo:

$$\begin{array}{r} \text{Las alimentaciones de etapa:} \quad N(I + 3) \\ \text{Entradas externas } L \text{ y } V: \quad 2(I + 3) \\ \text{Extracciones laterales} \quad N(2) \\ \text{Presiones} \quad N \\ \text{Calores aportados} \quad N \\ \hline N(I + 7) + 2(I + 3) \end{array}$$

**3.2. Solución del sistema de ecuaciones**

El resultado del modelo matemático del sistema multietapa anterior con una correcta especificación es un sistema no lineal determinado, que acompañado de las funciones que permiten calcular las propiedades físicas (entalpías y relaciones de equilibrio) puede resolverse para las incógnitas.

Pero este sistema puede ser difícil de resolver con un método general. La fuerte no linealidad de las propiedades físicas o las diferentes magnitudes de las variables plantean obstáculos de cierto nivel. Por otro lado, las soluciones pueden ser múltiples (con sentido físico o sin él) o no existir. Y todo ello sin entrar en el fenómeno discreto de la aparición o desaparición de fases en función de las condiciones, lo que puede hacer válidas o no las ecuaciones propuestas (por ejemplo, no tiene sentido hablar de equilibrio cuando por las condiciones de presión y temperatura sólo hay una fase).

Por ello a lo largo de los años se han planteado simplificaciones o diseñado estrategias específicas que permitían resolver una variedad de casos para distintas operaciones de separación. En los capítulos

que siguen casi siempre se va tratar de resolver el mismo sistema considerando alguna circunstancia particular, siendo similares en muchos casos.

Una primera clasificación de los métodos es la que agrupa los que resuelven analíticamente y los métodos gráficos. Estos últimos eran los métodos usados en la práctica antiguamente —obligando a simplificaciones que desvirtuaban los resultados en los sistemas menos ideales— dado que no se disponía de los medios de cálculo adecuados. Su uso en la actualidad se justifica por su valor didáctico y por la capacidad de hacernos visualizar características de la operación. No obstante se deben hacer los cálculos finales de forma numérica siempre que sea posible.

### 3.2.1. Diseño y simulación

Las ecuaciones que describen un sistema multietapa tienen un número de grados de libertad que se fijan especificando los valores de algunas de las variables, de forma que al menos nos quede un número igual de incógnitas que de ecuaciones.

Hay muchos grupos de variables que siendo datos conducen a un sistema bien especificado. Podemos dividir estos grupos en dos, que se corresponden con la denominación del cálculo que hacemos:

1. **Diseño:** Cuando los datos son los productos que queremos obtener y las incógnitas los parámetros que definen el equipo y/o la operación.
2. **Simulación**(«*rating*»): Reproducimos el comportamiento de un equipo ante una cierta alimentación y valores de los parámetros de operación. Las incógnitas son los productos de salida.

Aunque a primera vista se pudiera pensar que se trata de problemas equivalentes donde simplemente se cambian las variables que son datos, el problema de simulación es generalmente mucho más fácil de resolver que el de diseño. ¿Por qué? Apuntemos algunas pistas:

- Intuitivamente se puede pensar que es más difícil crear un nuevo equipo que alimentar uno existente y observar el resultado. A veces la intuición coincide con las matemáticas.
- Aunque no es cierto, resulta razonable pensar que para unas condiciones de operación habrá unas salidas determinadas y únicas —no es cierto, porque puede haber más de una solución para el régimen permanente. Por otro lado, normalmente hay varias formas de conseguir los mismos productos combinando adecuadamente los parámetros de operación y diseño.
- En un sistema multietapa se tienen variables discretas (como el número de etapas). Cuando hacemos simulación estas variables son datos y tenemos un número de ecuaciones fijas con variables continuas, situación bien estudiada y para la que hay métodos eficaces. Cuando tenemos un problema de diseño una de las incógnitas es el número de etapas y dependiendo de éste varía el número de ecuaciones e incógnitas continuas. La complejidad de este cálculo es mucho mayor.

Como resultado, en muchas ocasiones hay que utilizar problemas de simulación para hacer diseño, y los programas de simulación de procesos son habitualmente las herramientas para diseñar. ¿Cómo utilizamos un simulador para hacer diseño? Fijando los datos de equipos y operación, simulando y observando si la salida cumple las especificaciones. Los valores de partida se fijan con la ayuda de métodos aproximados y se itera hasta obtener un equipo que satisface los requisitos.

### 3.3. Reflujo

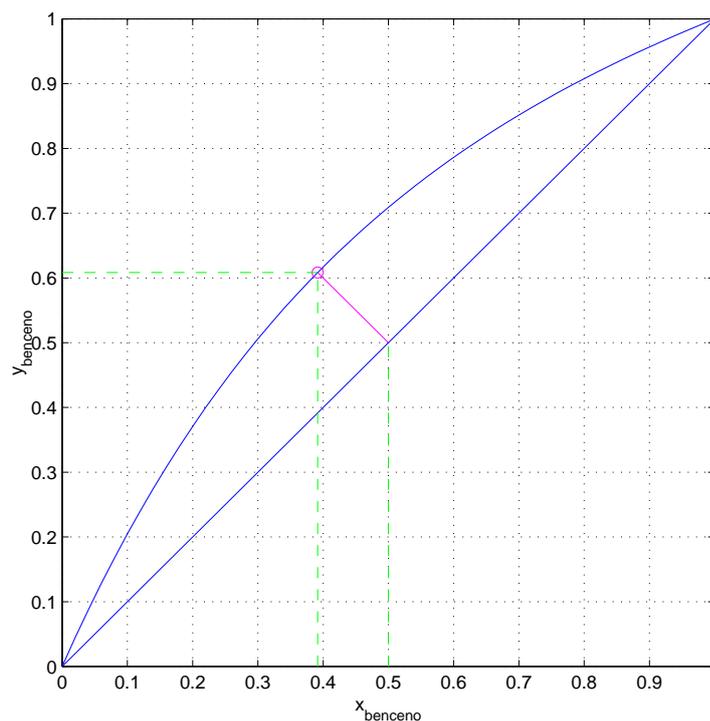
Vamos a desarrollar en este apartado distintas formas de aprovechar un sistema multietapa basado en el equilibrio líquido-vapor para llegar a la configuración de una unidad de destilación convencional presentando el concepto de reflujo.

Supondremos el caso de la separación de una mezcla de benceno y tolueno y aplicaremos métodos simplificados para hacer los cálculos. Partimos de un caudal de 100 kmol/h con igual composición de ambos componentes (50%/50% mol), del que queremos separar productos con una pureza del 95%.

#### Una etapa de equilibrio

Lo primero que se nos puede ocurrir es utilizar un flash por si la diferencia de volatilidades fuera suficiente para obtener productos de la pureza deseada. En la figura hacemos el cálculo de forma gráfica para la vaporización del 50%. Siendo  $\psi = V/F$  la fracción vapor del flash, el balance de materia establece la ecuación de una recta en el diagrama  $xy$ :

$$\left. \begin{array}{l} F = L + V \\ Fz = Lx + Vy \end{array} \right\} y = \frac{z}{\psi} + \left( \frac{\psi - 1}{\psi} \right) x \quad (3.6)$$



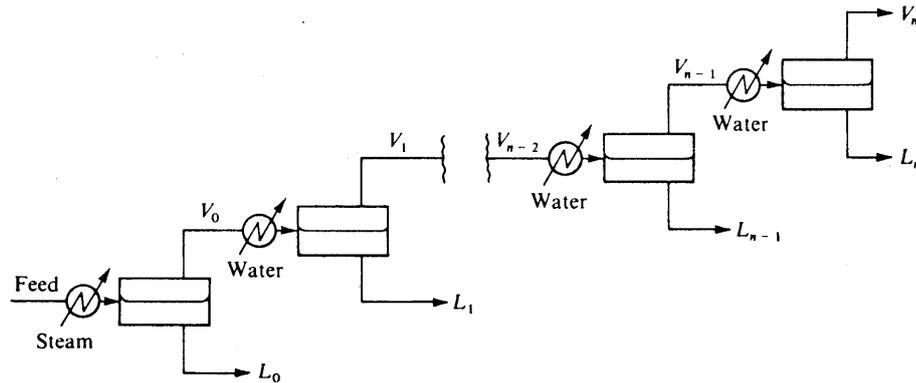
**Figura 3.8:** Una etapa de equilibrio

Como se observa en la figura 3.8, la separación conseguida es pequeña, mejorando apenas un 10% la de la alimentación. Si aumentáramos la fracción de líquido, la recta del gráfico se iría haciendo más vertical, creciendo —respecto a la del 50%— la concentración del componente ligero en el vapor

—aunque habría menos cantidad— y creciendo igualmente en el líquido. Esto es: mejoraríamos la separación para el vapor y la empeoraríamos para el líquido respecto al caso del 50%.

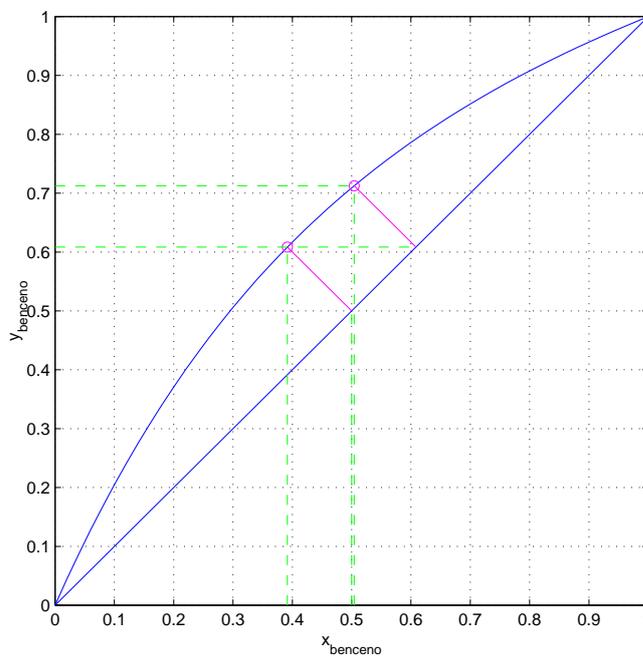
### Adición de etapas

Para intentar mejorar la pureza del vapor, rico en benceno, podríamos añadir una etapas similares donde se condensara el 50% del vapor que sale de la anterior (figura 3.9).



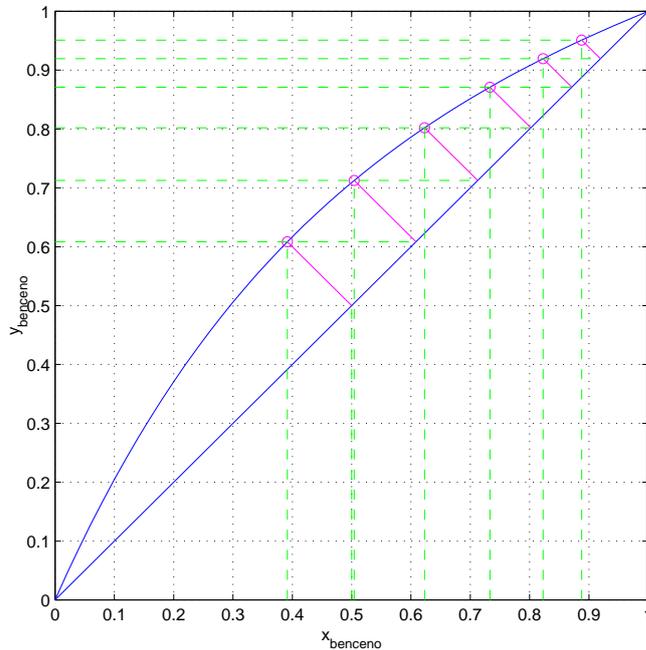
**Figura 3.9:** Purificación del componente ligero

Si añadimos una etapa adicional, cuya alimentación es la del vapor que salía de la primera obtenemos en el diagrama una concentración de más de 0,7 para el benceno en el vapor saliente (figura 3.10).



**Figura 3.10:** Etapa de equilibrio adicional en el vapor

Podemos añadir más de la misma forma (figura 3.11), alcanzándose la concentración del 95 % para el vapor que sale de la quinta etapa en este grupo de enriquecimiento del componente ligero (*rectificación*).



**Figura 3.11:** Etapas de equilibrio adicional en el vapor hasta conseguir la especificación

Es cierto que hemos conseguido la pureza deseada, pero esta forma de hacerlo tiene serios inconvenientes:

1. La cantidad total del producto es muy pequeña respecto a lo alimentado. En otras palabras, el rendimiento de la separación, medido como cantidad de componente en el producto frente a la cantidad del mismo en la alimentación, es muy bajo.
2. Producimos unas corrientes intermedias que no nos valen para nada y que son un problema desde el punto de vista medioambiental.
3. En otro orden de cosas, usamos muchos equipos para el resultado obtenido.

De la misma forma y con resultado parecido, podríamos hacer con la corriente líquida (figura 3.12), vaporizando las que salen de etapas sucesivas donde se enriquece el líquido en el componente pesado (*agotamiento*).

### Reciclo de corrientes intermedias

Si estudiamos los diagramas de equilibrio para las etapas de rectificación (figura 3.11) observaremos que el líquido de la etapa  $n$  tiene una composición muy parecida —de hecho mejor, más rica en el volátil— que la de la alimentación a la etapa  $n - 1$ , por lo que introducirlo en esta etapa podría ser apropiado, al ser la alimentación conjunta de una composición similar aunque de distinto caudal.

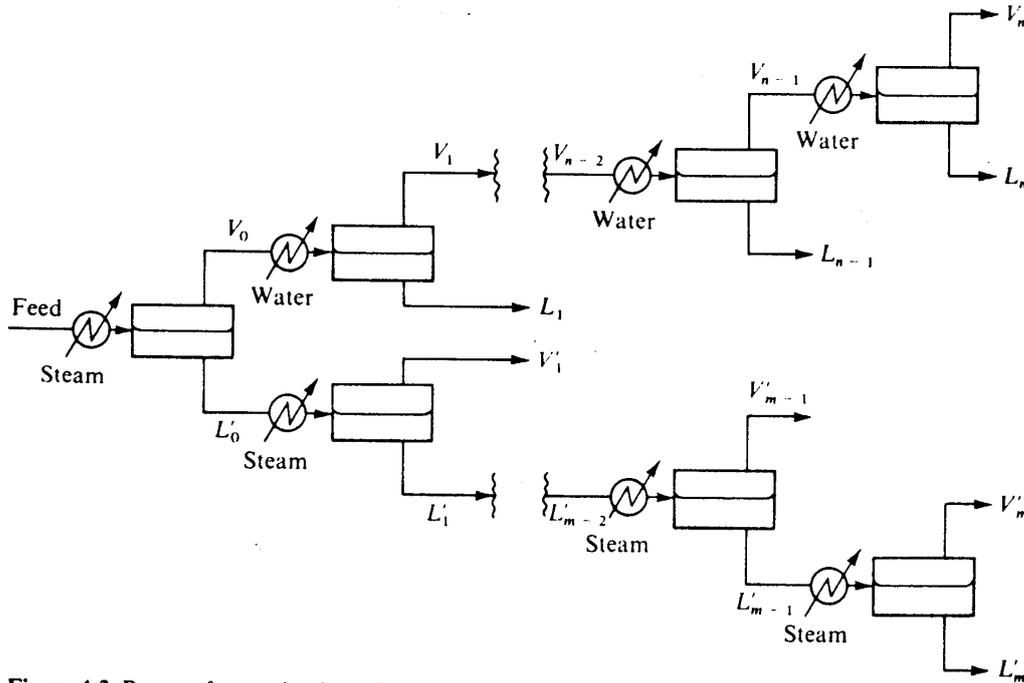


Figura 3.12: Purificación del componente ligero y pesado

Hagamos ahora una consideración sobre el balance energético. Los calores latentes del benceno y tolueno son respectivamente  $\lambda_B = 30782 \text{ J/mol}$  y  $\lambda_T = 31992 \text{ J/mol}$  con una relación:

$$\frac{\lambda_T}{\lambda_B} = 1,04 \quad (3.7)$$

Por ello podríamos simplificar el cálculo despreciando calores sensibles y de mezcla —que deben ser pequeños dada la similar naturaleza de ambos compuestos— suponiendo una misma entalpía para todas las mezclas líquidas y otra entalpía común para las de vapor saturado:

$$h_V = h_L + \Delta h^{VAP} \quad (3.8)$$

Estudiemos con esta simplificación que pasa cuando se mezclan en la etapa de rectificación  $j$  la corriente vapor de la  $j - 1$  y la corriente líquida reciclada de la  $j + 1$ . Los balances de materia y energía son:

$$V_{j-1} + L_{j+1} = V_j + L_j \quad (3.9)$$

$$V_{j-1}h_V + L_{j+1}h_L = V_jh_V + L_jh_L \quad (3.10)$$

Operando:

$$V_{j-1} - V_j = L_j - L_{j+1} \quad (3.11)$$

$$(V_{j-1} - V_j)h_V = (L_j - L_{j+1})h_L \quad (3.12)$$

de donde se deduce que  $V_{j-1} = V_j$  y  $L_{j+1} = L_j$ , esto es, que los caudales de vapor y líquido que entran son iguales a los que salen, aunque la composición sí varíe.

Si mantenemos las mismas cargas térmicas en los condensadores —sin tener por ahora en cuenta que pasaría en las etapas de agotamiento— obtendríamos la misma cantidad de producto por cabeza, pero ahora la inclinación de las rectas habría variado al aumentar  $q$  obteniéndose un producto ligero más rico en benceno.

Otro paso para solucionar los problemas indicados del primer diseño es, como se muestra en la figura 3.13, eliminar todos los intercambiadores intermedios y concentrar la carga térmica en los cambiadores de los extremos —que no podemos obviamente eliminar, pues no habría líquido. Esto no es interesante desde el punto de vista termodinámico, puesto que eliminamos calor a la menor temperatura y lo aportamos a la máxima, pero resulta práctico en cuanto a la simplificación del equipo.

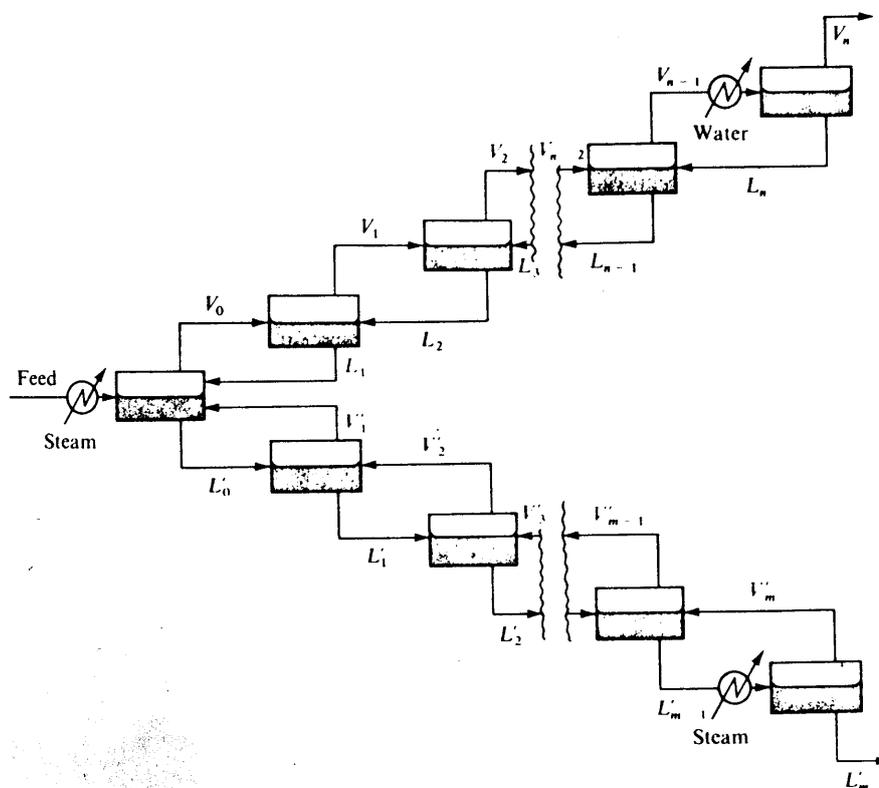


Figura 3.13: Reflujo y eliminación de intercambiadores

De esta forma hemos conseguido resolver las tres objeciones del primer método. Ahora conseguimos la pureza deseada con buen rendimiento y sin efluentes. Si estas etapas se sitúan en una columna donde el líquido desciende por gravedad y el vapor asciende debido a una diferencia de presión, llegamos a la operación de destilación (figura 3.14), una de las más importantes de separación.

El reciclo de una corriente enriquecida a las etapas anteriores (*reflujo*) es lo que permite la separación de forma eficaz, y la variación del mismo nos servirá para controlar la pureza. Estos conceptos se estudian en detalle en los capítulos dedicados a la destilación.

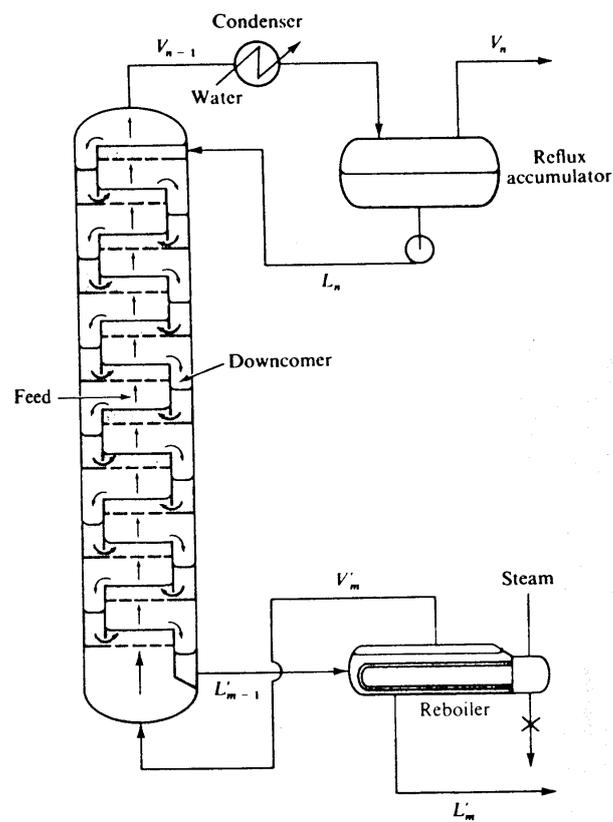


Figura 3.14: Columna de destilación

# Destilación binaria

# 4

En el capítulo de los sistemas multietapa se ha llegado al concepto de un sistema en contracorriente con reflujo como una forma eficaz de conseguir una separación. El paradigma es la destilación.

En una columna de destilación el cambio en el perfil de composiciones a través de su altura se consigue mediante etapas físicas (platos) o en un medio continuo (relleno). En el extremo inferior se tiene un hervidor que genera el vapor ascendente en la columna (reflujo vapor), mientras que en el extremo superior se sitúa un condensador que proporciona el reflujo líquido que desciende por la columna. La alimentación divide la columna en dos zonas:

1. La sección superior es la de *rectificación* o *enriquecimiento* en la que según se sube se va concentrando el componente ligero hasta obtener el *producto de cabeza* o *destilado*.
2. La sección inferior es la de *agotamiento* o «*stripping*» donde se concentra el componente pesado al irse eliminando el ligero para dar el *producto de fondo*, *cola* o *residuo*.

El resultado es el *fraccionamiento* en las dos corrientes citadas con altas pureza de cada uno de los componentes de la mezcla inicial.

La destilación es el método más usado para la separar mezclas líquidas de compuestos químicos. Su estudio se inicia con las mezclas de dos componentes (binarias) pues resulta más fácil de comprender. Los sistemas multicomponente son mucho más complejos y se verán más adelante.

## 4.1. Importancia industrial de la destilación

Destilación viene del latín *destillare*, gotear y es una de las operaciones unitarias más antiguas. No se sabe cuándo ni dónde comenzó su uso, y si en las alquitaras (del árabe *al-qat.t.āra*, la que destila, el alambique) se podía destilar vino con fines medicinales en la edad media, en el siglo XI en Italia se usaba para concentrar el alcohol de las bebidas. Al menos en el siglo XVI se usaban ya sistemas con varias etapas, el *rectificatorium* (de *recte facere*, mejorar). En el siglo XIX se empiezan a usar sistemas en columnas verticales y se publica el primer libro con los fundamentos teóricos: *La rectification de*

l'alcohol de Ernest Sorel en 1893. Si en ese siglo el uso principal sigue girando alrededor del etanol, la gran expansión de la técnica se da a comienzos del siglo XX con la industria del petróleo.

En la actualidad hay columnas que procesan más de 10000 m<sup>3</sup>/d en algunas refinerías, con diámetros de hasta 10 m y de hasta 150 platos. El consumo de energía es grande y según un estudio supuso el 3% del total en los Estados Unidos de América en 1976. La destilación es una operación madura para la que no es extraño diseñar equipos sin pasar por planta piloto, si bien no siempre es así.

Hay dos razones por las que la destilación sigue siendo tan importante:

1. Cinética. La transferencia de materia por unidad de volumen tiene resistencia en las películas de la interfase habiendo régimen turbulento. En otras operaciones hay componentes inertes o sólidos que ralentizan la transferencia.
2. Termodinámica. La eficacia es del 10% pero pocas son mejores

En general suele ser la opción más barata salvo cuando:

1. La diferencia de volatilidad es baja
2. Sólo se tiene que separar una pequeña parte del componente menos volátil: habría que calentar todo.
3. Los compuestos son inestables térmicamente
4. Los compuestos son muy corrosivos o sucios

En la actualidad se calculan resolviendo los modelos matemáticos con métodos numéricos frente a los métodos gráficos utilizados antes. No obstante, estos últimos siguen siendo apropiados para estimaciones iniciales, para la enseñanza y para visualizar y comprender el proceso. Esto empieza a ser menos cierto cuando el sistema no es binario.

## 4.2. Destilación binaria

La destilación de una mezcla de dos componentes (*destilación binaria*) es el caso más simple que podemos considerar y ciertamente un caso muy especial en relación al mucho más complejo y general de la destilación multicomponente. No obstante, su estudio introduce los conceptos fundamentales de la técnica de una forma sencilla, ayudado por los métodos gráficos que visualizan el efecto de las diferentes variables de operación. Estos mismos métodos son aplicados como simplificaciones para diseños preliminares o exploratorios y para analizar los resultados del cálculo de destilaciones multicomponente.

Los modelos matemáticos para destilaciones binarias son los mismos de un sistema multietapa. Para una etapa  $j$ :

1. Balance de materia ( $i = 1, 2$ )

$$L_{j-1}x_{j-1,i} + V_{j+1}y_{j+1,i} + F_jz_{j,i} - (L_j + S_{j,L})x_{j,i} - (V_j + S_{j,V})y_{j,i} = 0 \quad (4.1)$$

2. Equilibrio ( $i = 1, 2$ )

$$y_{j,i} - K_{j,i}x_{j,i} = 0 \quad (4.2)$$

3. Suma de fracciones molares (2 ecuaciones)

$$\sum x_{j,i} - 1 = x_{j,1} + x_{j,2} - 1 = 0 \quad (4.3)$$

$$\sum y_{j,i} - 1 = y_{j,1} + y_{j,2} - 1 = 0 \quad (4.4)$$

4. Balance de energía (1 ecuación)

$$L_{j-1}h_{j-1,L} + V_{j+1}h_{j+1,V} + F_j h_{j,F} + Q_j - (L_j + S_{j,L})h_{j,L} - (V_j + S_{j,V})h_{j,V} = 0 \quad (4.5)$$

Si bien el tener sólo dos componentes nos permite ciertas simplificaciones:

1. De las ecuaciones de suma de fracciones molares (4.3) se deduce que podemos definir la composición de cada corriente por la fracción de un único componente pues la del otro es la diferencia respecto a 1; esto significa que esas dos ecuaciones quedan desacopladas del resto, por lo que el sistema se simplifica. Habitualmente se usa la composición del componente más volátil, desapareciendo ese subíndice  $i$ :

$$x_{j,2} = 1 - x_{j,1} = 1 - x_j \quad (4.6)$$

$$y_{j,2} = 1 - y_{j,1} = 1 - y_j \quad (4.7)$$

2. Al usar un solo componente, la ecuación de balance de materia (4.1) para el menos volátil se sustituye por la de balance de materia total:

$$L_{j-1} + V_{j+1} + F_j - (L_j + S_{j,L}) - (V_j + S_{j,V}) = 0 \quad (4.8)$$

$$L_{j-1}x_{j-1} + V_{j+1}y_{j+1} + F_j z_j - (L_j + S_{j,L})x_j - (V_j + S_{j,V})y_j = 0 \quad (4.9)$$

3. Las de equilibrio (4.2), combinadas con las de suma, se transforman en las de punto de burbuja o de rocío según convenga:

$$\left. \begin{array}{l} y_{j,1} = K_{j,1}x_{j,1} \\ y_{j,2} = K_{j,2}x_{j,2} \end{array} \right\} y_{j,1} + y_{j,2} = K_{j,1}x_{j,1} + K_{j,2}x_{j,2} \Rightarrow K_{j,1}x_j + K_{j,2}(1 - x_j) = 1 \quad (4.10)$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{y_{j,1}}{K_{j,1}} = x_{j,1} \\ \frac{y_{j,2}}{K_{j,2}} = x_{j,2} \end{array} \right\} x_{j,1} + x_{j,2} = \frac{y_{j,1}}{K_{j,1}} + \frac{y_{j,2}}{K_{j,2}} \Rightarrow \frac{y_j}{K_{j,1}} + \frac{(1 - y_j)}{K_{j,2}} = 1 \quad (4.11)$$

La ecuación para el balance de entalpía no cambia.

### 4.3. Método de Sorel

Sorel estableció las ecuaciones para la destilación binaria en 1893. McCabe y Thiele publicaron su método gráfico en 1925.

Se calcula plato a plato resolviendo alternativamente los balances de materia y energía y los cálculos de equilibrio para determinar los caudales de líquido y vapor, la temperatura de plato y las composiciones.

Se suponen conocidas o especificadas:

1. Alimentación:  $F, z_F, P_F, T_F$  (o  $h_F$ ).
2. Composición de cabeza y fondo:  $x_B, x_D$ .
3. La presión de la columna.
4. La relación de reflujo  $R = L_1/D$ .
5. Características del condensador.

La secuencia de cálculo es:

1. Caudales de destilado y fondo.

Mediante el balance de materia global y por componentes para la columna:

$$F = D + B \quad (4.12)$$

$$F x_F = D x_D + B x_B \quad (4.13)$$

se calcula:

$$D = \frac{F(x_F - x_B)}{x_D - x_B} \quad (4.14)$$

$$B = F - D \quad (4.15)$$

2. Entalpía del destilado

Si se trata de condensador total, la temperatura  $T_D$  del destilado será la de burbuja correspondiente a la composición  $x_D$ . De aquí se determina la entalpía  $h_{D,L}$ .

3. Balance de materia al condensador

Como la relación de reflujo  $L_1/D$  es conocida, se conoce también  $L_1$ . Del balance de materia se deduce:

$$L_1 = R \cdot D \quad (4.16)$$

$$V_2 = D + L_1 \quad (4.17)$$

Al tenerse condensación total:

$$y_2 = x_1 = x_D \quad (4.18)$$

4. Cálculo de equilibrio al plato 2

Como el plato 2 se considera una etapa de equilibrio su temperatura  $T_2$  será la de rocío de la corriente  $V_2$  y la composición  $x_2$  la de la fase líquida en equilibrio con  $y_2$ . Con estos valores se determinan las entalpías  $h_{2,V}$  y  $h_{2,L}$ .

5. Balances entálpicos

a) Al condensador:

Se obtiene el calor cedido en el condensador  $q_D$ :

$$V_2 h_{2,V} + q_D = (D + L_1) h_{D,L} \quad (4.19)$$

b) Condiciones del residuo. La temperatura de fondo  $T_B$  es la de burbuja para la composición  $x_B$ . De ahí se calcula su entalpía  $h_{B,L}$ .

c) Balance entálpico a la columna. De donde se deduce el calor aportado en el hervidor:

$$q_B = D h_{D,L} + B h_{B,L} - F h_F - q_D \quad (4.20)$$

6. Balance a la parte superior de la columna

$$V_3 = L_2 + D \quad (4.21)$$

$$V_3 y_3 = L_2 x_2 + D x_D \quad (4.22)$$

$$V_3 h_{3,V} + q_D = L_2 h_{2,L} + D h_{D,L} \quad (4.23)$$

$$h_{3,V} = h_{3,V}(y_3, T_3) \quad (4.24)$$

Estas son 4 ecuaciones con 5 incógnitas:  $V_3, y_3, h_{3,V}, T_3$  y  $L_2$ . La ecuación que nos falta es la condición de ser  $T_3$  la temperatura de rocío correspondiente a la composición  $y_3$ .

7. Cálculo de equilibrio al plato 3

De forma similar al paso 4 se determinan  $x_3$  y  $h_{3,L}$  al tratarse de una etapa de equilibrio.

8. Iteración en platos de rectificación y balance al plato de alimentación.

Se repiten los dos pasos anteriores descendiendo platos en la columna hasta que la composición del líquido calculada es menor o igual que la composición media de la alimentación  $z_F$ . Éste es un criterio sencillo, pero existen otros más complejos que permiten determinar el plato de alimentación óptimo.

Las ecuaciones de balance al plato de alimentación son:

$$F + V_{F+1} + L_{F-1} = V_F + L_F \quad (4.25)$$

$$F z_F + V_{F+1} y_{F+1} + L_{F-1} x_{F-1} = V_F y_F + L_F x_F \quad (4.26)$$

$$F h_F + V_{F+1} h_{F+1,V} + L_{F-1} h_{F-1,L} = V_F h_{F,V} + L_F h_{F,L} \quad (4.27)$$

$$h_{F+1,V} = h_{F+1,V}(y_{F+1}, T_{F+1}) \quad (4.28)$$

Las incógnitas son  $V_{F+1}, y_{F+1}, h_{F+1,V}, T_{F+1}$ , y  $L_F$ . La relación que nos falta es, de nuevo, la de ser  $T_{F+1}$  la temperatura de rocío correspondiente a la composición  $y_{F+1}$ . A partir de esta composición también se calcula la del líquido en equilibrio y su entalpía.

9. Platos en sección de agotamiento

Las ecuaciones son similares a las de la sección de rectificación (paso 6) pero ahora el balance se hace desde el fondo de la columna:

$$L_{j-1} - V_j = B \quad (4.29)$$

$$L_{j-1}x_{j-1} - V_j y_j = Bx_B \quad (4.30)$$

$$L_{j-1}h_{j-1,L} + q_B - V_j h_{j,V} = Bh_{B,L} \quad (4.31)$$

$$h_{j,V} = h_{j,V}(y_j, T_j) \quad (4.32)$$

Como antes, son 4 ecuaciones con 5 incógnitas:  $V_j, y_j, h_{j,V}, T_j$  y  $L_{j-1}$ . La ecuación que nos falta es la condición de ser  $T_j$  la temperatura de rocío correspondiente a la composición  $y_j$ . Se resuelve el sistema y se aplica la condición de equilibrio del paso 4 para determinar  $x_j$  y  $h_{j,L}$ .

Así se continúa hasta que la composición del líquido es igual o inferior a la composición de fondo.

Esta secuencia se puede modificar calculando desde el fondo de la columna hasta el condensador, o bien iniciar en ambos extremos para converger en el plato de alimentación. De igual modo se pueden considerar casos de condensador parcial, extracciones laterales, etc., aunque el fundamento es el mismo.

#### 4.4. Método de Lewis (1922)

La hipótesis simplificadora de Lewis para las ecuaciones propuestas por Sorel es la de reflujo molar constante, equivalente a suponer igualdad de calores latentes molares y despreciar las diferencias de calor sensible y los calores de mezcla para todo el rango de composiciones, lo que equivale a la igualdad de entalpías molares para el líquido y el vapor:

$$h_{1,L} = h_{2,L} = \dots = h_{j,L} = \dots = h_{N,L} = h_L \quad (4.33)$$

$$h_{1,V} = h_{2,V} = \dots = h_{j,V} = \dots = h_{N,V} = h_V \quad (4.34)$$

También se supone que el reflujo es líquido saturado.

En efecto, para una etapa adiabática *sin alimentaciones ni extracciones* el balance entálpico es:

$$L_{j-1}h_L + V_{j+1}h_V - L_j h_L - V_j h_V = 0 \quad (4.35)$$

que junto al balance de materia total a la etapa:

$$L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j = 0 \quad (4.36)$$

lleva a la igualdad de los caudales de vapor y líquido entrantes y salientes de la etapa:

$$\left. \begin{aligned} h_L(L_{j-1} - L_j) &= h_V(V_j - V_{j+1}) \\ (L_{j-1} - L_j) &= (V_j - V_{j+1}) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} L_j = L_{j-1} \\ V_j = V_{j+1} \end{cases} \quad (4.37)$$

al ser  $h_L \neq h_V$ .

De esta forma los caudales del líquido y vapor en cada sección —rectificación, agotamiento— son constantes y sólo cambian cuando hay intercambio de materia —alimentaciones, extracciones— o energía. Únicamente en estas etapas con intercambios con el exterior es necesario el balance de energía

para calcular el cambio en los caudales. Las composiciones de equilibrio se obtienen de diagramas o tablas.

La hipótesis de la igualdad de calores latentes molares se suele cumplir con bastante aproximación cuando las sustancias son parecidas tanto químicamente como en peso molecular. Cuando las diferencias son grandes y los calores de mezcla importantes el error aumenta.

A partir de este método, McCabe y Thiele desarrollaron su aplicación gráfica.

## 4.5. Método de McCabe-Thiele (1925)

El método de Lewis simplifica los cálculos de destilación binaria pero sigue siendo tedioso y sus resultados son números cuyo análisis no resulta evidente. Por el contrario, la traducción a un método gráfico por McCabe y Thiele no sólo simplifica el procedimiento sino que ilustra con gran claridad el efecto de las variables de operación en la separación. Si bien el método de McCabe-Thiele ha sido utilizado durante muchos años para el diseño de columnas industriales en la actualidad los usos principales son:

1. Como herramienta de análisis, aunque sea de forma aproximada.
2. Para estimación e inicialización de cálculos con ordenador.
3. Para enseñanza de la destilación

No obstante:

1. Cuando la mezcla no es binaria empieza a ser dudosa su utilidad
2. No se usa para el diseño (*cálculo riguroso*).

### 4.5.1. Hipótesis del método

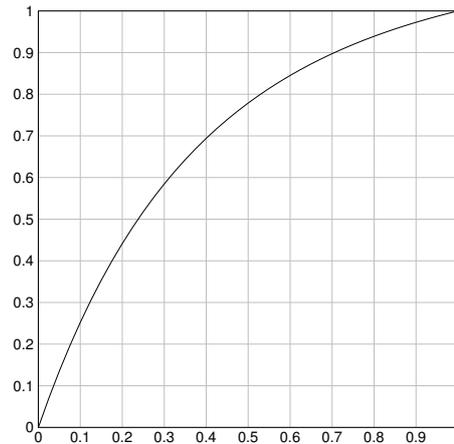
1. Reflujo molar constante
2. Presión constante
3. La alimentación se mezcla completamente con las dos corrientes que entran desde otras etapas. Esta suposición —lo que se llama en algunos simuladores «*ON-STAGE*»— es razonable cuando hay una sola fase en la alimentación pero cuando hay dos se reparten entre dos etapas adyacentes —la fracción vaporizada asciende a la etapa superior sin contacto con el líquido del plato, convención «*ABOVE-STAGE*» en simuladores.

La diferencia en el cálculo es pequeña salvo cuando hay muy pocas etapas ( $\leq 5$ ) o la volatilidad relativa es muy alta ( $>3$ ).

### 4.5.2. Elementos del diagrama

#### Curva de equilibrio

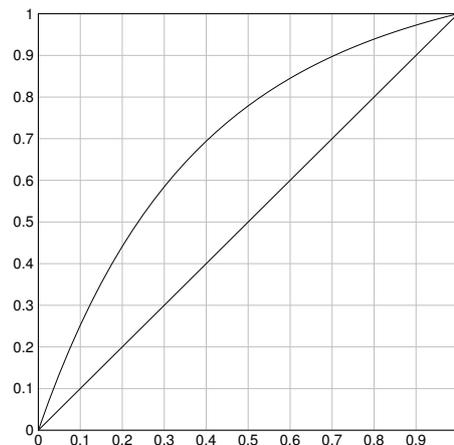
Es un diagrama  $xy$  con las fracciones molares del componente más ligero generalmente. Estos datos de equilibrio los damos por descontado, porque los vemos en un gráfico y no tenemos que calcularlos.



**Figura 4.1:** Curva de equilibrio

### Diagonal

Es la recta  $y = x$  y constituye un elemento auxiliar en la construcción gráfica. En primer lugar nos permite saber que el componente representado es el más volátil cuando la curva queda por encima de la diagonal ( $y > x$ ).



**Figura 4.2:** Curva de equilibrio y diagonal

### Rectas de operación

Las rectas de operación son la expresión gráfica del balance de componentes a una sección de la columna donde no cambian los caudales del líquido y el vapor. En una columna sencilla habrá dos:

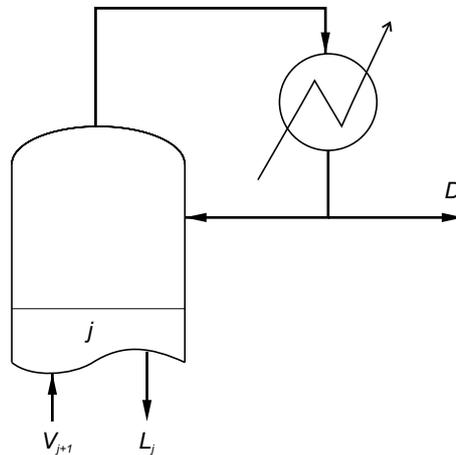
#### 1. Recta de operación en rectificación

Consideraremos ahora el caso de tener un condensador total. El balance a la parte superior de la

columna a partir del plato  $j$  es:

$$V_{j+1} = L_j + D \quad (4.38)$$

$$V_{j+1}y_{j+1} = L_jx_j + Dx_D \quad (4.39)$$



**Figura 4.3:** Balance a la parte superior de la columna

Como en la sección todos los caudales son iguales podemos escribir las ecuaciones válidas para cualquier plato con  $x = x_j$  e  $y = y_{j+1}$ :

$$V = L + D \quad (4.40)$$

$$Vy = Lx + Dx_D \quad (4.41)$$

La composición del destilado es un dato. Reordenando nos queda la ecuación de una recta donde se sitúan las composiciones de las corrientes que se cruzan entre platos de la sección:

$$y = \frac{L}{V}x + \frac{D}{V}x_D \quad (4.42)$$

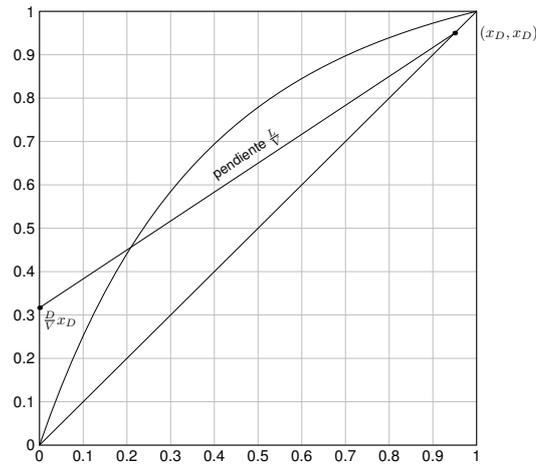
Recta de pendiente  $L/V$  (*relación de reflujo interna*) que pasa por  $(x_D, x_D)$ , punto representativo del condensador, la primera etapa. El cociente  $R = L/D$  es la *relación de reflujo externa* y es a la que nos referimos cuando no indicamos el tipo. Como  $L < V$  la pendiente de la recta es menor que la unidad.

Podemos expresar la recta de operación en función de la relación de reflujo:

$$\frac{L}{V} = \frac{L}{D+L} = \frac{\frac{L}{D}}{1 + \frac{L}{D}} = \frac{R}{1+R} \quad (4.43)$$

$$\frac{D}{V} = \frac{D}{D+L} = \frac{1}{1+R} \quad (4.44)$$

$$y = \frac{R}{1+R}x + \frac{1}{1+R}x_D \quad (4.45)$$



**Figura 4.4:** Recta de operación en rectificación

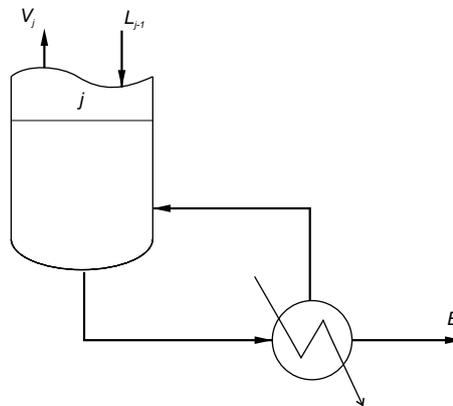
## 2. Recta de operación en agotamiento

El balance a la parte inferior de la columna a partir del plato  $j$  se expresa como:

$$\bar{L}_{j-1} = \bar{V}_j + B \quad (4.46)$$

$$\bar{L}_{j-1}x_{j-1} = \bar{V}_j y_j + Bx_B \quad (4.47)$$

Siendo  $\bar{L}$  y  $\bar{V}$  los caudales de líquido y vapor supuestos constantes en la sección de agotamiento,



**Figura 4.5:** Balance a la parte inferior de la columna

de la misma forma que antes, escribimos para cualquier plato con  $x = x_j$  e  $y = y_{j+1}$ :

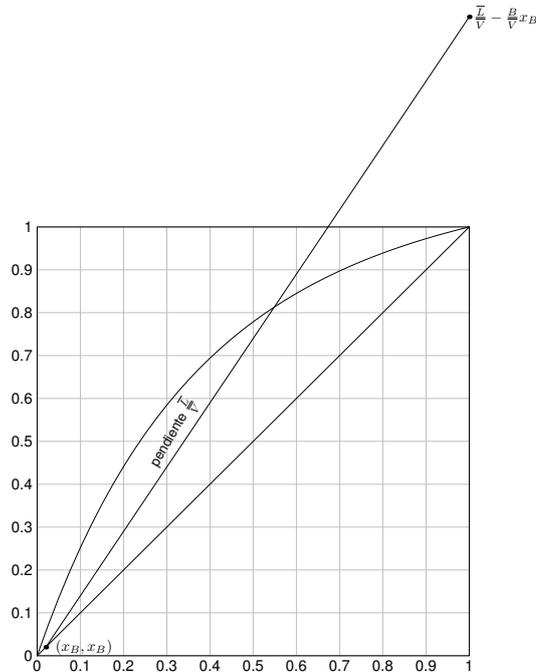
$$\bar{L} = \bar{V} + B \quad (4.48)$$

$$\bar{L}x = \bar{V}y + Bx_B \quad (4.49)$$

La composición del producto de fondo es un dato. Volvemos a obtener la ecuación de una recta

donde se sitúan las composiciones de las corrientes que se cruzan entre platos de la sección:

$$y = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x - \frac{B}{\bar{V}}x_B \quad (4.50)$$



**Figura 4.6:** Recta de operación en agotamiento

Recta de pendiente  $\bar{L}/\bar{V}$  que pasa por  $(x_B, x_B)$ . Este punto no es el representativo del hervidor que se puede suponer una etapa de equilibrio adicional y que por tanto ha de estar en la curva de equilibrio. Aunque mucho menos usado, la corriente de vapor que sale del hervidor ( $V_N$ ) es el *reflujo vapor* o *vaporizado* («boilup») y el cociente  $S = \bar{V}/B$  es la *relación de agotamiento* («stripping ratio») o *relación de vaporización*. («boilup ratio»). Como  $\bar{L} > \bar{V}$  la pendiente de la recta es siempre mayor que la unidad.

Si no se cumple la hipótesis del reflujo molar constante las *líneas* de operación dejan de ser rectas para reflejar los cambios en los caudales a través de las etapas.

### Recta de alimentación

¿Dónde se cortan las rectas de operación?

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \frac{L}{V}x + \frac{D}{V}x_D \\ y = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x - \frac{B}{\bar{V}}x_B \end{array} \right. \quad (4.51)$$

Multiplicando la primera por  $V$  y restándola de la segunda multiplicada por  $\bar{V}$  obtenemos:

$$(\bar{V} - V)y = (\bar{L} - L)x - Dx_D - Bx_B \quad (4.52)$$

Si definimos:

$$q = \frac{\bar{L} - L}{F} \quad (4.53)$$

con los balances totales a las secciones de rectificación y agotamiento y global:

$$V = L + D \quad (4.54)$$

$$\bar{V} = \bar{L} - B \quad (4.55)$$

$$F = B + D \quad (4.56)$$

restando del primero los dos últimos:

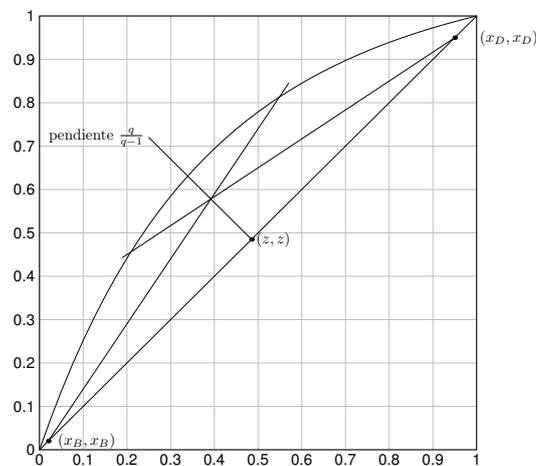
$$(V - \bar{V}) = (L - \bar{L}) + F \quad (4.57)$$

y de aquí, dividiendo por  $F$ , llegamos a:

$$\frac{(V - \bar{V})}{F} = 1 - q \Leftrightarrow \frac{(\bar{V} - V)}{F} = q - 1 \quad (4.58)$$

Si volvemos a (4.52) dividiendo por  $F$  y si sustituimos en función de  $q$ , recordando que  $Dx_D + Bx_B = Fz$ , obtenemos:

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{z}{q-1} \quad (4.59)$$



**Figura 4.7:** Recta de alimentación

que es la *línea de alimentación* o *línea  $q$* , lugar geométrico de los puntos donde se cortan las dos líneas de operación. Esta línea pasa por  $(z, z)$  en la diagonal y tiene pendiente  $q/(q-1)$ .

El parámetro  $q$  lo hemos definido como la relación entre el aumento del caudal del líquido en la etapa de alimentación respecto al caudal de alimentación. Con las hipótesis para el método citadas, si la alimentación no está subenfriada ni sobrecalentada,  $q$  es la fracción líquida de la alimentación.

Consideremos varios casos para el estado de la alimentación:

1. Dos fases:  $0 < q < 1$ . La relación entre los caudales de rectificación y agotamiento es:

$$\bar{L} = L + qF \tag{4.60}$$

$$V = \bar{V} + (1 - q)F \tag{4.61}$$

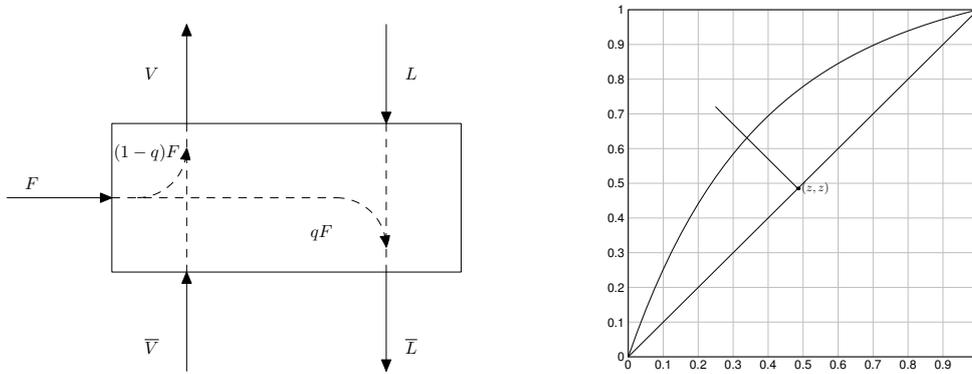


Figura 4.8: Recta de alimentación. Dos fases en la alimentación

2. Líquido saturado:  $q = 1$ ,

$$\bar{L} = L + F \tag{4.62}$$

$$V = \bar{V} \tag{4.63}$$

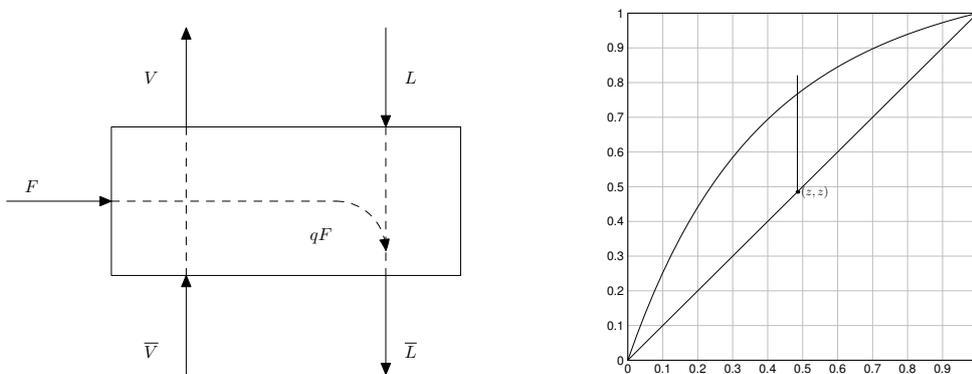


Figura 4.9: Recta de alimentación. Líquido saturado

3. Vapor saturado:  $q = 0$ ,

$$\bar{L} = L \tag{4.64}$$

$$V = \bar{V} + F \tag{4.65}$$



5. Vapor sobrecalentado:  $q < 0$ 

Ahora tenemos:

$$q = \frac{C_{p,v}(T_r - T_F)}{\Delta H^{vap}} \quad (4.70)$$

siendo  $T_r$  la temperatura de rocío. Entonces:

$$\bar{L} = L + qF \quad \bar{L} < L \quad (4.71)$$

$$V = \bar{V} + (1 - q)F \quad V > \bar{V} + F \quad (4.72)$$

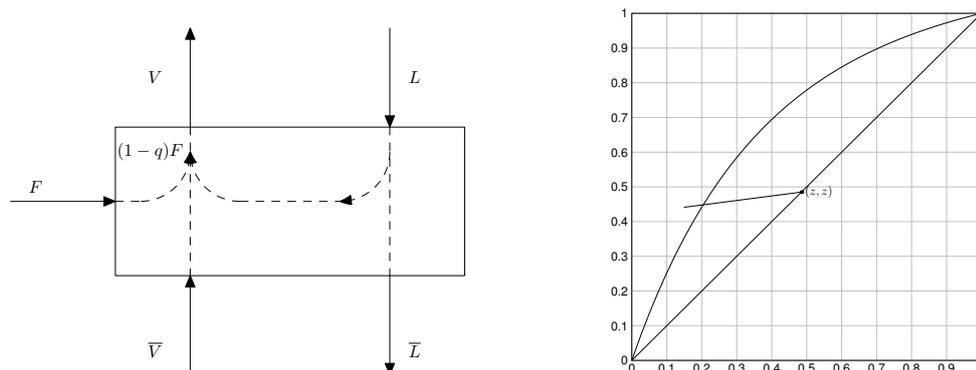


Figura 4.12: Recta de alimentación. Vapor sobrecalentado

### 4.5.3. Construcción del diagrama

Una vez que tenemos todos los elementos, los pasos del método para diseño son:

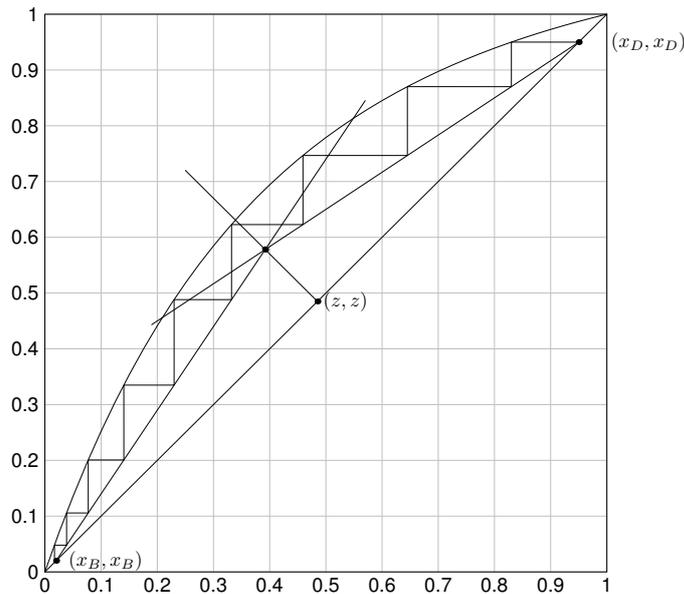
1. Los datos de partida son los mismos que en el método de Sorel, al igual que su comienzo: se calculan los balances de materia a la columna y con la relación de reflujo se determinan los caudales en rectificación  $L$  y  $V$ .

Con el estado de la alimentación se calculan los caudales en agotamiento:  $\bar{L}$  y  $\bar{V}$ .

2. Con estos datos se dibujan las rectas de operación y alimentación.
3. Se trazan escalones comenzando desde uno de los extremos, habitualmente en el condensador, y apoyándose sucesivamente en la curva de equilibrio —etapa teórica— y la recta de operación —corrientes que se cruzan— que esté más separada de la de equilibrio —la que nos permite un mayor cambio en la composición. Se para cuando la concentración del líquido en equilibrio es menor que  $x_B$ .

El número de etapas por encima de la intersección de las rectas de operación es el de las de la sección de rectificación y la de intersección es la etapa de alimentación.

¿Qué significa la construcción gráfica? Hay que darse cuenta de que en esencia estamos haciendo lo que en el método de Sorel, es decir, determinar de forma conservadora el número de etapas incrementándolas hasta que se consigue más que lo necesario. La solución exacta se alcanzaría cuando el punto final



**Figura 4.13:** Construcción de etapas

coincidiera con  $x_B$ . Pero como lo que variamos es el número de etapas, una variable discreta, en general no es posible que obtengamos una solución exacta sin modificar alguna variable continua.

#### 4.5.4. Plato de alimentación óptimo

En el método descrito determinamos el plato de alimentación con el criterio de hacerlo coincidir con la intersección de las rectas de operación. Esto no quiere decir que el plato de alimentación esté ahí, si no que nosotros decidimos que esté ahí. El plato de alimentación se sitúa en aquella etapa donde se cambia de recta de operación.

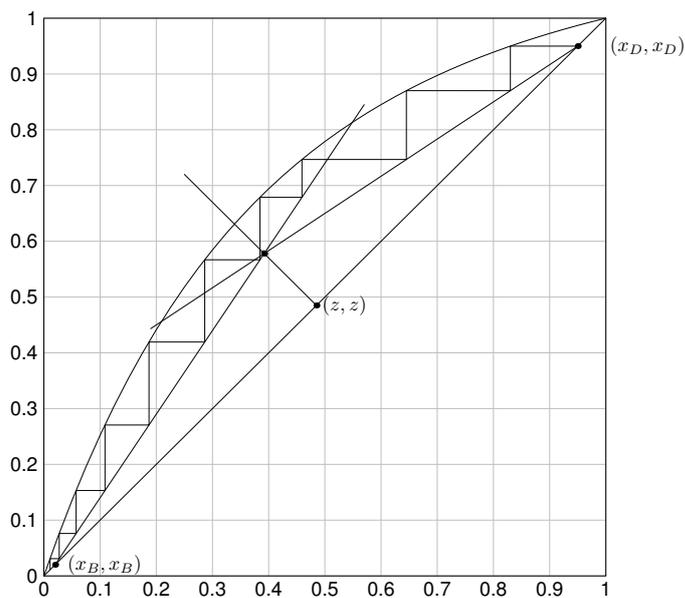
El criterio indicado lo que intenta es minimizar el número de platos para conseguir la separación, cambiando de recta de operación cuando la separación que se consigue es menor. Como se observa en las figuras 4.14 y 4.15, alimentar antes o después significa disponer un número superior de platos para la misma separación.

#### 4.5.5. Pinzamientos

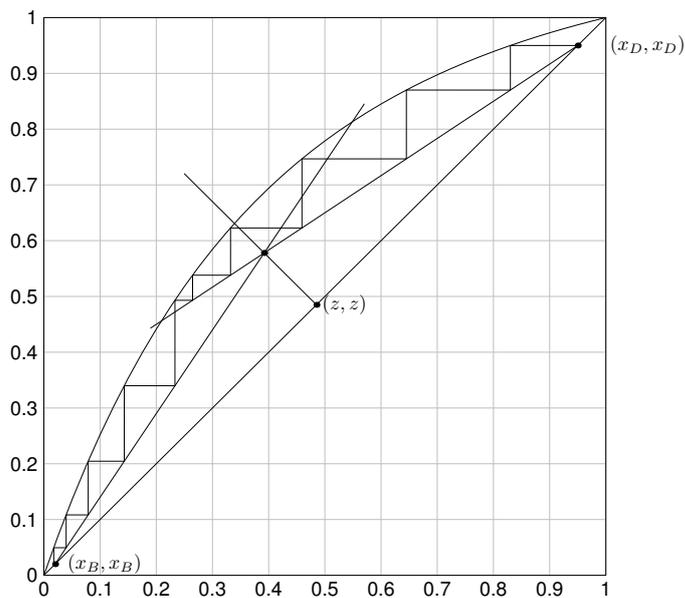
En los casos anteriores se observa que cuando la línea de operación se acerca a la de equilibrio el cambio en la composición por etapa se hace más pequeño y en el límite sería necesario un número infinito de etapas o incluso sería imposible la separación. Estos son los puntos o zonas de pinzamiento («*pinch points*») o invariantes: etapas que prácticamente no separan, donde la composición apenas cambia.

¿Cómo se pueden evitar estas zonas?

1. Cambiando, si es posible, la situación o estado de la alimentación
2. Aumentando la relación de reflujo. Esto conlleva un mayor consumo energético y puede haber limitaciones por falta de capacidad de los equipos.



**Figura 4.14:** Plato de alimentación por encima del óptimo



**Figura 4.15:** Plato de alimentación por debajo del óptimo

En una columna real se detecta esta situación por grupos de platos donde la temperatura no cambia —si bien esto puede ocurrir por otros motivos— pero que mejora al aumentar el reflujo.

#### 4.5.6. Relación de reflujo mínima

Siguiendo con lo dicho en los apartados anteriores, para cualquier separación es necesario que la intersección de las líneas de operación se encuentre entre la diagonal y la curva de equilibrio. Si lo hace justo en la curva, se produce un pinzamiento y el número de etapas necesario sería infinito. El reflujo que con el que ocurre es el *reflujo mínimo*.

Aunque suele producirse para la recta de operación —lo que es equivalente al reflujo con la relación  $y = xR/(1 + R) + x_D/(1 + R)$ — que pasa por la intersección de la línea de alimentación con la de equilibrio, puede darse en otra zona, por ejemplo cuando hay puntos de inflexión (*pinzamiento tangencial*) en curvas de equilibrio de sistemas no ideales. Por supuesto esto puede ocurrir en cualquier sección de la columna.

#### 4.5.7. Reflujo total y número mínimo de etapas

El otro caso límite es con el que se consigue el número mínimo de etapas. Esto se da cuando la relación de reflujo es infinita y las líneas de operación se hacen coincidentes con la diagonal. Para estas condiciones no salen productos de la columna y, por consiguiente, tampoco habría alimentación.

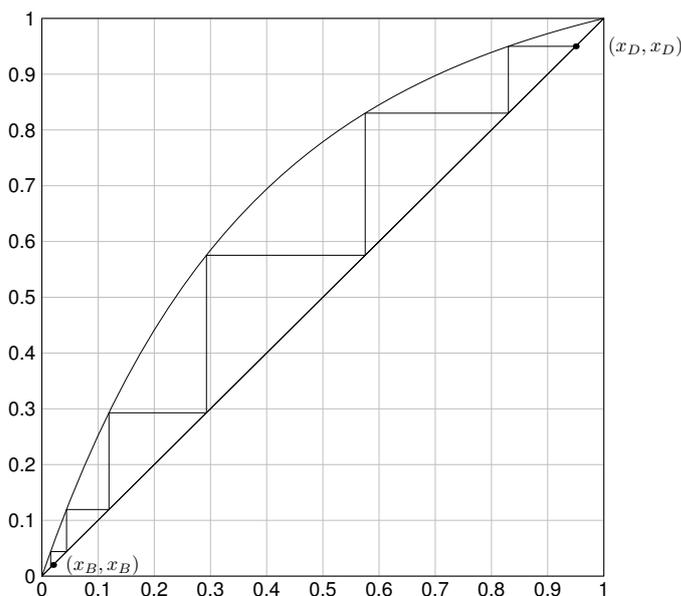


Figura 4.16: Reflujo total

En la práctica se conseguiría llenado inicialmente la columna con una cantidad de mezcla cerrando entradas y salidas y poniendo en marcha los cambiadores. Al estabilizarse las condiciones en la columna se la tendría trabajando a *reflujo total*. Obsérvese que las composiciones de los vapores y líquidos que se cruzan entre platos es la misma. Veremos para sistemas ternarios que de esta forma se determinan las *curvas de destilación*. La operación a reflujo total suele ser uno de los pasos para la puesta en marcha de una columna.

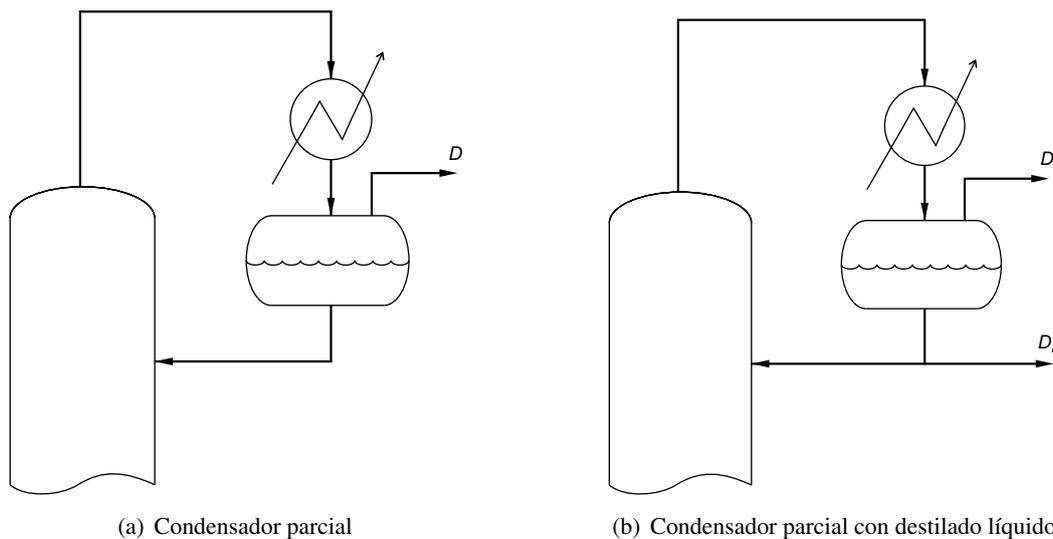
La operación de una columna de destilación o su diseño se hace entre los dos casos límites del reflujo mínimo y el reflujo total. Cuanto más cerca estamos del mínimo menor es el coste de operación, pero

mayor el número de etapas. Cuando aumentamos el reflujo lo hace también el diámetro de la columna y los cambiadores. La relación de reflujo óptima es función de las condiciones económicas del momento y el diseño se suele hacer como un factor del reflujo mínimo. En la actualidad este factor se encuentra en el intervalo 1,05 – 1,5.

#### 4.5.8. Condensadores

Cuando es difícil condensar el destilado o interesa que sea vapor se utiliza un condensador parcial. Se pueden dar dos casos:

1. Cuando sólo hay destilado vapor, la recta de operación pasa por  $(x_D, x_D)$  —como se deduce del balance— pero ahora el punto representativo del condensador es la primera etapa en la curva de equilibrio, puesto que el condensador —idealmente— sería una etapa de equilibrio.
2. Si hay destilado líquido y vapor, el punto que representa el condensador sigue siendo la primera etapa de equilibrio pero la recta de operación debe ser calculada con el balance.



**Figura 4.17:** Tipos de condensadores

La mayoría de las columnas para que el reflujo sea líquido saturado pero, bien por que no se diseñe así, bien porque en la operación real el cambiador elimine más calor que el requerido, en ocasiones el reflujo es líquido subenfriado.

En el método de McCabe-Thiele las rectas de operación vienen determinadas por la relación de reflujo interno ( $L/V$ ) y si queremos representar una columna con reflujo subenfriado tendremos que ver como le afecta. El efecto del subenfriamiento es la condensación de vapor para que el líquido que sale de la etapa sea saturado. Por tanto el reflujo interno ( $L$ ) es mayor que el externo ( $L_1$ ) y podemos utilizar

una relación de reflujo externa corregida  $R^*$ :

$$L = L_1 + \frac{L_1 C_{P,L}(T_b - T_{L_1})}{\Delta H^{vap}} \quad (4.73)$$

$$R^* = R \left[ 1 + \frac{C_{P,L}(T_b - T_{L_1})}{\Delta H^{vap}} \right] \quad (4.74)$$

$$R = \frac{L_1}{D} \quad R^* = \frac{L}{D} \quad (4.75)$$

Como hemos aumentado el reflujo se requerirán menos etapas, pero a costa de aumentar el consumo de energía.

#### 4.5.9. Hervidores

Dos son los tipos frecuentes de hervidores en las columnas de destilación:

1. Tipo «*kettle*», horizontal, equivalente a una etapa teórica.
2. Termosifón, vertical habitualmente, en general sólo proporciona una fracción de etapa, por lo que no se suele contar como tal.

#### 4.5.10. Cargas térmicas en los cambiadores

Con las suposiciones del método, si la columna trabaja en condiciones adiabáticas y se desprecian las pérdidas, las cargas térmicas de condensador y hervidor son:

1. Condensador total:

$$Q_C = D(1 + R)\Delta H^{vap} \quad (4.76)$$

2. Condensador parcial:

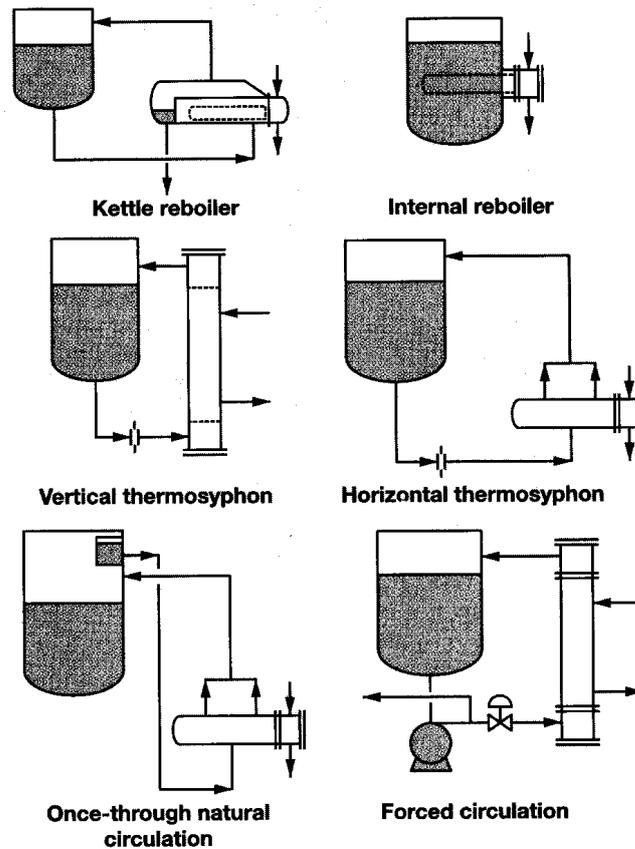
$$Q_C = DR\Delta H^{vap} \quad (4.77)$$

3. Hervidor:

$$Q_H = \bar{V}\Delta H^{vap} \quad (4.78)$$

Si no calculamos el tráfico interno se puede despejar del balance de entalpía global:

$$Fh_F + Q_H = Dh_D + BH_B + Q_C \quad (4.79)$$



## 4.6. Eficacia de platos

Los platos reales de una columna de destilación no son, en general, etapas de equilibrio. La desviación respecto a los modelos ideales estudiados se cuantifica con las *eficacias*. Hay varias formas de hacerlo:

1. **Eficacia global**, definida como:

$$E_O = \frac{N_t}{N_r} \quad (4.80)$$

siendo  $N_t$  el número de platos teóricos calculados y  $N_r$  el número de platos reales. Es la más sencilla de usar, pero resulta difícil tener estimaciones fiables. Se recomienda usar una por cada sección de la columna, pero los métodos de predicción no suelen ser tan finos.

Para usarla se calcula el número de platos teóricos y se divide por la eficacia para obtener el de los reales. Un valor típico está alrededor del 60%.

2. **Eficacia local**. Referida al vapor, para una zona del plato  $j$  y el componente  $i$  se define como:

$$E_{OV} = \frac{y_{j,i} - y_{j+1,i}}{y_{j,i}^* - y_{j+1,i}} \quad (4.81)$$

siendo  $y$  la composición real e  $y^*$  la composición en equilibrio con el líquido en ese punto. Siempre se cumple:

$$0 \leq E_{OV} \leq 1$$

Esta eficacia puede variar para distintas zonas del plato.

### 3. Eficacia de plato de Murphree para el vapor:

$$E_{MV} = \frac{y_{j,i} - y_{j+1,i}}{y_{j,i}^* - y_{j+1,i}} \quad (4.82)$$

donde ahora  $y^*$  es la composición en equilibrio con el líquido *que sale del plato*. Como la composición del líquido va cambiando a lo largo del plato, puede ocurrir que la eficacia sea mayor que la unidad.

Las eficacias local y de Murphree se pueden expresar también en función del líquido y relacionar con la global.

Cuanto más fundamento teórico tienen las definiciones de eficacia más difíciles son de usar. La de Murphree todavía es aplicable en sistemas binarios, ideales y con poca variación de los puntos de ebullición, pero cuando se intenta usar en sistemas multicomponente resulta prácticamente imposible, pues es diferente para cada componente y varía por etapas. Además la suma de las fracciones molares debe valer 1, por lo que no son independientes. Experimentalmente se puede obtener valores negativos y mayores que la unidad.

En realidad, las eficacias tratan de resumir de una forma relativamente elemental todas las simplificaciones hechas respecto al comportamiento real de las sustancias en el plato. Por ello cuando se necesita hacer un diseño más ajustado para sistemas no ideales, la tendencia es el uso de modelos que representen mejor la realidad, como hacen los de transporte.

#### 4.6.1. Estimación de eficacias de etapa

La eficacia es una función compleja de la geometría del plato, propiedades de los fluidos y el flujo de los mismos. Es frecuente que la determinación experimental se haga a reflujo total para evitar fluctuaciones en la operación. El inconveniente es que esta eficacia puede ser muy distinta de la de las condiciones reales de trabajo.

El procedimiento consiste en tomar muestras de la cabeza y del fondo y comparar las etapas calculadas por un medio teórico para conseguirlas con el número de platos de la columna. Si se toman datos de los platos intermedios se pueden determinar las eficacias locales o de Murphree, pero es necesario tener buenos datos de equilibrio. La situación ideal es la tener datos de una columna en operación con el mismo sistema.

Hay varias correlaciones empíricas para estimar la eficacia global. Dos ejemplos son:

##### 1. Correlación de Drickamer y Bradford:

$$E_O = 13,3 - 66,8 \log_{10} \mu \quad (4.83)$$

Donde  $E_O$  viene expresada en porcentaje y  $\mu$  es la viscosidad media molar de la alimentación a la temperatura media de la columna en centipoise.

Se hizo con datos de platos de campanas y perforados para viscosidades entre 0,066 y 0,355 cP y es válida para hidrocarburos.

2. Correlación de O'Connell:

$$E_O = 50,3(\alpha\mu)^{-0,226} \quad (4.84)$$

siendo  $\alpha$  la volatilidad relativa para los componentes clave a las condiciones medias de la columna.

Por otro lado, los ensayos a escala de laboratorio con columnas del tipo Oldershaw pueden dar una buena estimación si se llevan a cabo correctamente.

# Elementos internos e hidráulica

# 5

Los elementos dispuestos en el interior de una columna para conseguir la separación deseada se suelen englobar en la denominación *elementos internos* o simplemente *internos*.

Hay fundamentalmente dos tipos de dispositivos: los platos y el relleno. De cada uno de ellos hay distintos tipos y aplicaciones para los que se prefieren, aunque en muchas ocasiones son intercambiables.

## 5.1. Tipos de platos

Un plato o bandeja físicamente es una o varias placas perpendiculares al eje de la columna, sobre la que circula el líquido que viene del plato superior hasta un conducto de bajada (vertedero, bajante) que le dirige al plato inferior. La zona del plato por la que discurre el líquido entre conductos de bajada (área activa  $A_a$ ) tiene algún tipo de orificios por los que pasa el vapor del plato inferior para ponerse en contacto con el líquido y conseguir el nuevo equilibrio.

La separación entre platos es suficiente para que el vapor se separe del líquido en la zona libre sobre el plato y el líquido se separe del vapor en el conducto de bajada.

En un plato consideramos distintas áreas:

1. Área total  $A_T = \pi D_T^2/4$ , siendo  $D_T$  el diámetro interno de la columna.
2. Área del conducto de bajada  $A_d$ , la sección por la que pasa el líquido al plato inferior. Hay que notar que sobre otra parte del plato, normalmente el extremo opuesto, está el conducto de bajada del plato superior.
3. Área activa  $A_a = A_T - 2A_d$ , es la que queda disponible para situar los orificios por los que asciende el vapor.
4. Área perforada  $A_h$ , es el área de paso para el vapor en la zona activa. En el caso de los platos perforados, donde sencillamente se taladra la placa, sería la suma del área de todos los orificios. Para otros tipos de plato la definición es parecida.

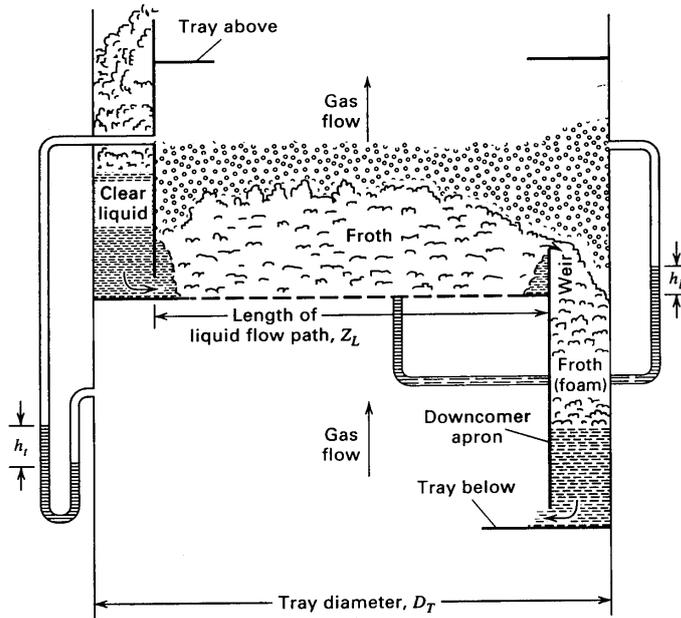


Figura 5.1: Esquema de un plato

5. Área neta  $A_N = A_T - A_d$ , es el área que queda libre para la circulación del vapor en la columna. Nótese que en este caso la sección del vertedero del plato está sobre él para el paso del vapor, no siendo así la que viene del superior, separada por la placa del vertedero.

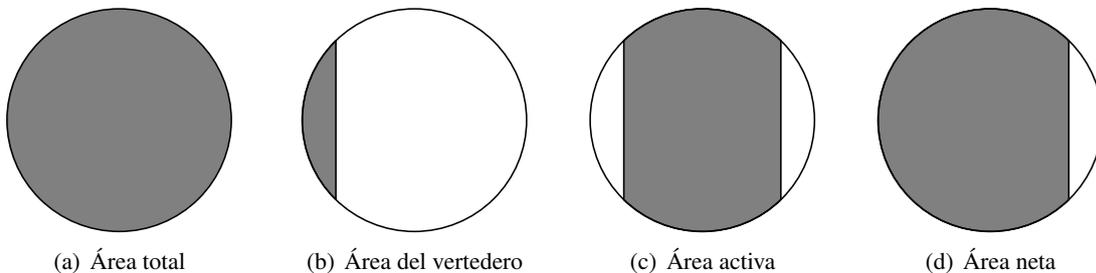
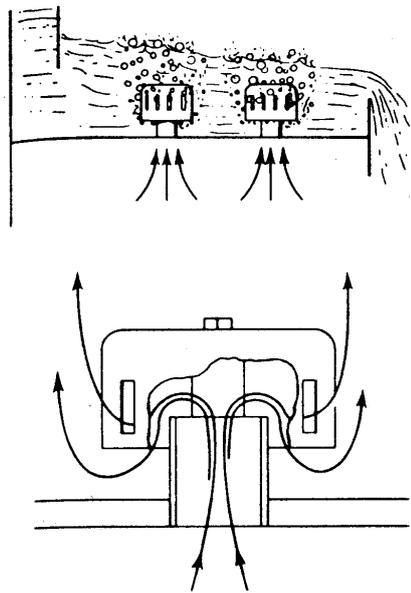


Figura 5.2: Áreas en un plato

Hay varios tipos de plato distinguiéndose en la forma de los orificios para el paso del vapor y como circula el líquido.

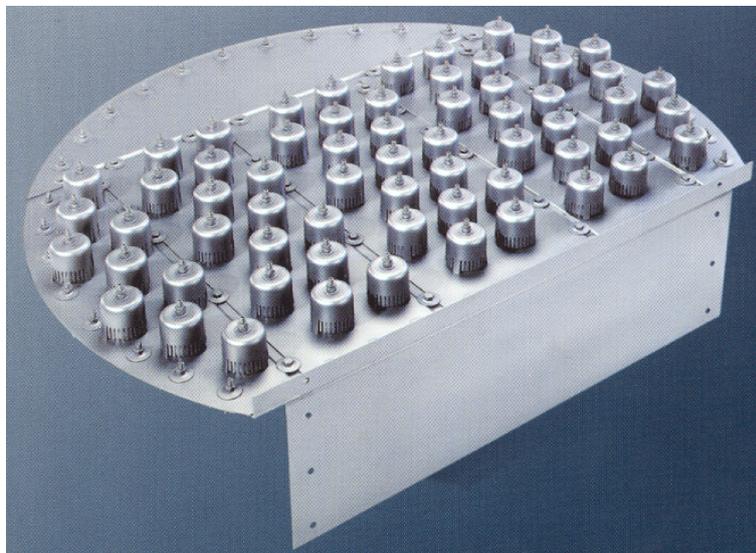
Una característica importante de los platos es la flexibilidad («*turndown ratio*»), que es la relación entre el caudal de vapor de diseño y el mínimo, siendo este último el que produce un goteo —paso de líquido por los orificios del vapor— inaceptable. Se indican valores aproximados para los distintos tipos de plato.

1. Campanas (*Bubble-cap trays*)



**Figura 5.3:** Campanas

- Muy usado hasta los años 60. Ahora sólo para aplicaciones especiales, como en la destilación reactiva donde proporcionan alto tiempo de residencia.
- Pueden operar en regímenes de bajos caudales de vapor o líquido. Flexibilidad: 8.



**Figura 5.4:** Plato de campanas

## 2. Perforados (*Sieve trays*)

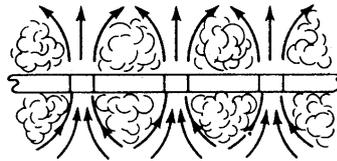
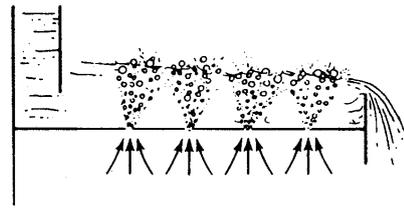


Figura 5.5: Plato perforado

- Son baratos y fáciles de fabricar.
- El equilibrio hidráulico del plato limita el rango de caudales para operación estable. Flexibilidad: 2.

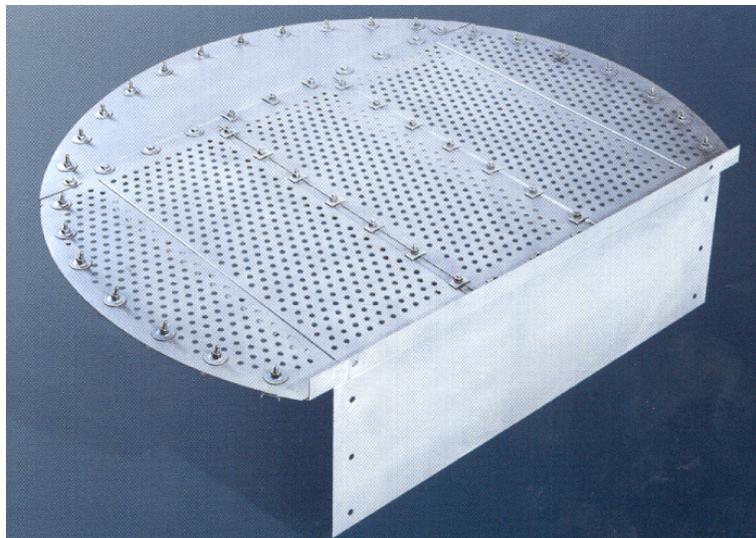
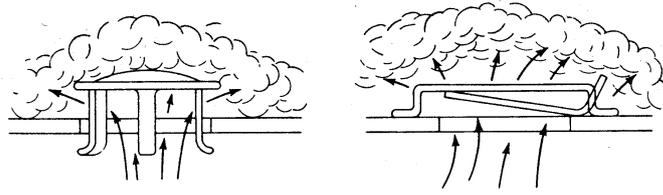


Figura 5.6: Plato perforado

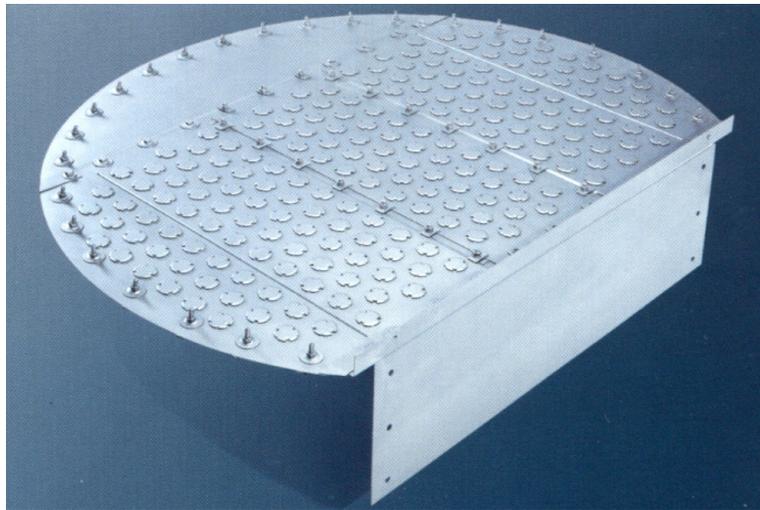
### 3. Válvulas (*valve trays*)

- La válvula sube a mayor caudal de vapor.



**Figura 5.7:** Válvulas

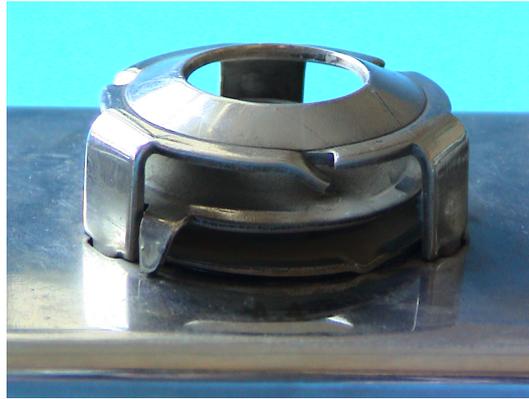
- Pueden operar a bajos caudales, siendo los más flexibles después de los de campanas. Flexibilidad: 5.
- Son los más usados por tener un coste moderadamente superior a los perforados (+20%) y una mayor flexibilidad.



**Figura 5.8:** Plato de válvulas



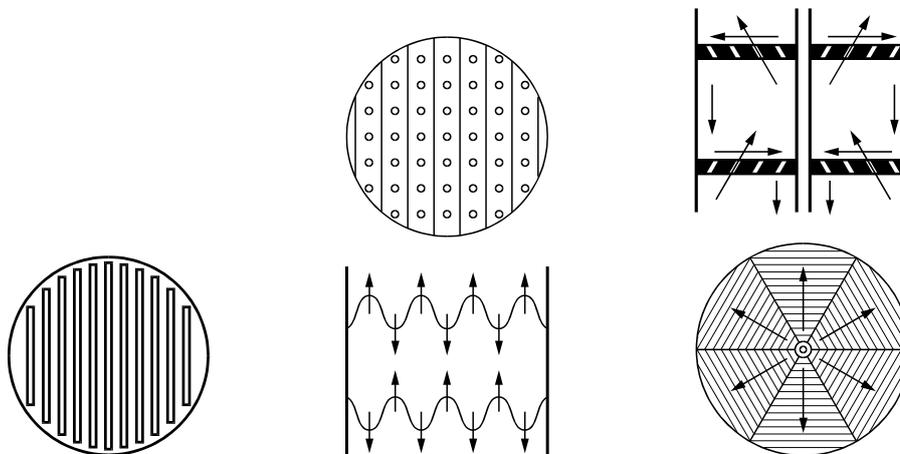
**Figura 5.9:** Válvula Ballast A.2 de Glitsch, con caja



**Figura 5.10:** Válvula Ballast A.4 de Glitsch, doble y con caja

#### 4. Platos sin vertedero

- Son platos perforados (*Ripple*, *Dual-flow* o flujo dual), con ranuras (*Turbogrid*) o válvulas fijas sin conducto de bajada pasando tanto el líquido como el vapor, de forma alternativa más que continua, a través de los orificios. Aunque la mayoría tienen una placa plana, los *Ripple* utilizan una corrugada. Los de tipo *Kittel* dirigen el flujo de vapor, que mueve el líquido, hacia el centro o las paredes de la columna alternativamente.



**Figura 5.11:** Platos tipo Turbogrid, Ripple y Kittel

- Son muy poco flexibles alcanzando una eficacia alta en un rango muy reducido de caudal.
- Al no tener bajantes, permiten más capacidad que los otros. Esto puede ser interesante para aumentar la capacidad de una columna existente si es admisible la pérdida de eficacia.
- Se usan para servicios especiales como fluidos sucios o con sólidos, dado que el paso alternativo de líquido y vapor por los orificios produce una acción de auto-limpieza.
- Son los más baratos de construir y los más fáciles de instalar y mantener por lo que en algún caso puede ser interesantes si se tienen fluidos corrosivos.



**Figura 5.12:** Plato de flujo dual

## 5.2. Diseño de platos

El objetivo al calcular los platos de una columna que vamos a tratar aquí (perforados, campanas, válvulas) es conseguir una operación estable desde el punto de vista hidráulico de tal forma que:

1. El vapor asciende en la columna sólo por los espacios dispuestos para ello: los orificios, las válvulas o las campanas.
2. El líquido pasa de plato a plato sólo por los conductos de bajada o vertederos.
3. No hay goteo de líquido por los orificios del vapor ni arrastres de líquido con el vapor al plato superior.
4. El vapor no queda atrapado en la corriente del líquido al plato inferior («*occlusion*») ni burbujea hacia el plato superior por el bajante.

Hay dos etapas en el diseño de los platos:

1. Diseño básico. En éste se determinan:
  - a) Tipo de plato
  - b) La separación entre platos
  - c) Área activa del plato
  - d) Diámetro de la columna
  - e) El diámetro de los orificios y otros detalles de la geometría.
  - f) El número de pasos por plato
  - g) La altura del vertedero

2. Diseño de detalle. Se define la geometría final del plato. Si en la primera se fijan los elementos que más influyen en el coste, aquí se deciden factores que son fundamentales para la buena operación de la columna.

## 5.3. Fenómenos hidráulicos en el plato

### 5.3.1. Límites de operación para un plato

El objetivo del diseño de platos es la obtención de un régimen hidráulico en el que se produzca una mezcla del líquido y vapor que favorezca la transferencia de materia seguida de una buena separación de fases. Para un diseño dado, esto se consigue en un intervalo de condiciones limitado.

Uno de los conceptos básicos en el funcionamiento de una columna es el de *inundación*, que es la condición en la que dentro de la columna hay una cantidad de líquido anormalmente grande.

Tradicionalmente el llamado diagrama de estabilidad de plato ha sido la referencia para fijar los límites de operación de un plato. Aunque se trata de una simplificación, este modelo hidráulico clásico para un plato perforado es adecuado para el nivel de conocimientos de este curso.

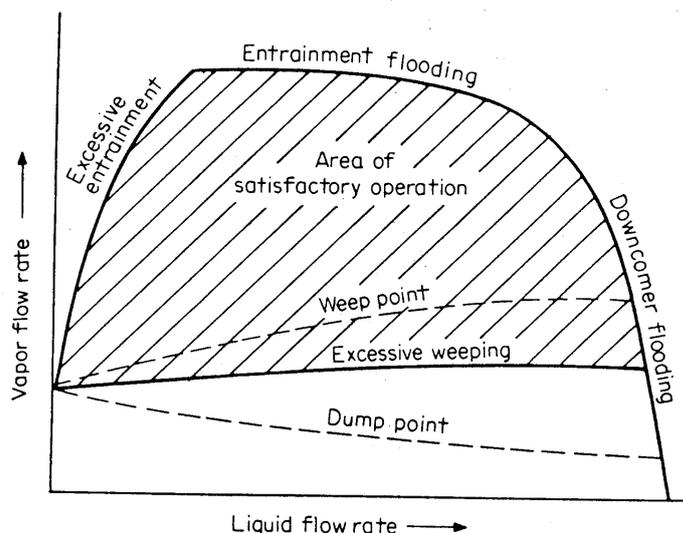


Figura 5.13: Diagrama de estabilidad para platos perforados

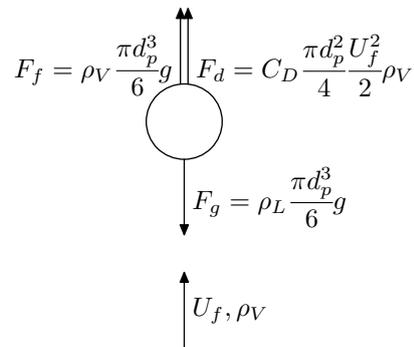
Los límites de operación son:

1. Inundación por arrastre. Cuando la velocidad del vapor es alta se arrastran gotas de líquido en esa corriente (ver apartado 5.3.2). Este aporte adicional a los platos superiores afecta la eficacia al subir líquido con mayor concentración de pesados, pero además puede llegar a inundar los conductos de bajada si la cantidad aportada es suficientemente grande.
2. Soplado («*blowing*»). Se produce un gran arrastre por el desequilibrio entre los caudales de líquido y vapor. Si el caudal de líquido es bajo, difícilmente se puede producir inundación, sin embargo la pérdida de eficacia hace que la columna no cumpla su cometido.

3. Inundación de la bajante. Si aumentamos suficientemente el caudal de líquido y/o la presión, la bajante podría ser incapaz de desalojarlo adecuadamente produciéndose inundación. Esto es infrecuente si la fracción del área total correspondiente a la bajante es superior al 10 %, aunque depende del caudal de líquido, presión, etc.
4. Goteo. Si la velocidad del vapor es baja, el líquido pasa por los orificios. Dependiendo del grado, la pérdida de eficacia puede ser aceptable.
5. Vaciado (punto de sellado). Si el goteo es tan importante que no pasa líquido por el vertedero, se rompe el sello hidráulico y el vapor pasa por él. La eficacia se reduce y la operación se hace inestable.

### 5.3.2. Arrastre

La inundación por arrastre ocurre a partir del punto en el que el vapor es capaz de mantener en suspensión a las gotas. Esto sucede cuando la resultante de las fuerzas que actúan sobre ella se anula.



**Figura 5.14:** Equilibrio de fuerzas sobre una gota

Siendo éstas, para una gota de diámetro  $d_p$  y densidad  $\rho_L$  en una corriente de vapor de velocidad  $U_f$  y densidad  $\rho_V$ :

- El peso de la gota:

$$F_g = \rho_L \frac{\pi d_p^3}{6} g \quad (5.1)$$

- El empuje hidrostático:

$$F_f = \rho_V \frac{\pi d_p^3}{6} g \quad (5.2)$$

- El arrastre del vapor:

$$F_d = C_D \frac{\pi d_p^2 U_f^2}{4} \rho_V \quad (5.3)$$

con  $C_D$  el coeficiente de forma.

El equilibrio de fuerzas es:

$$\sum F = 0 = \rho_L \frac{\pi d_p^3}{6} g - \rho_V \frac{\pi d_p^3}{6} g - C_D \frac{\pi d_p^2 U_f^2}{4} \rho_V = 0 \quad (5.4)$$

de donde despejamos la velocidad del vapor que lo consigue:

$$U_f = C_{SB} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad (5.5)$$

siendo  $C_{SB}$  el parámetro de capacidad de Souders y Brown, teóricamente:

$$C_{SB} = \sqrt{\frac{4d_p g}{3C_D}} \quad (5.6)$$

pero que en la práctica se determina de forma experimental. Estos autores hicieron una correlación que no consideraba factores como la tensión superficial, que al crecer aumenta el diámetro de las gotas y por tanto  $C_{SB}$ ; ni la separación entre platos, que al ser mayor permite la coalescencia de las gotas para dar otras mayores y de igual forma aumenta  $C_{SB}$ .

Las correlaciones más modernas tienen en cuenta estos factores, siendo la de Fair, basada en el área neta del plato ( $A_N = A_T - A_d$ ) y válida para platos perforados y de campanas, la recogida en la figura 5.15. En ésta, el parámetro de Souders y Brown está en función del parámetro de flujo:

$$F_{LV} = \frac{PM_L L}{PM_V V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \quad (5.7)$$

que representa la relación de energías cinéticas con  $L$  y  $V$  los caudales molares de las dos fases. ¡Atención!: en la figura  $L$  y  $G$  son caudales máscicos.

Con el coeficiente obtenido de esta correlación se determina la velocidad de inundación aplicando:

$$U_f^N = C_{SB} \left( \frac{\sigma}{20} \right)^{0,2} \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} F_F F_{HA} \quad (5.8)$$

donde:

$U_f^N$	(ft/s)	es la velocidad de inundación basada en el área neta $A_N$ de la columna
$C_{SB}$	(ft/s)	Parámetro de capacidad de Souders y Brown
$\sigma$	(dinas/cm)	Tensión superficial
$\rho_L$	[M/L <sup>3</sup> ]	Densidad (máscica) del líquido
$\rho_V$	[M/L <sup>3</sup> ]	Densidad (máscica) del vapor
$F_F$		Factor de espuma: $F_F = 1$ en sistemas que no la forman $F_F = 0,75$ en algunos absorbedores
$F_{HA}$		Factor de fracción perforada: $F_{HA} = \begin{cases} 1 & \text{si } \frac{A_h}{A_a} \text{ es mayor que } 0,1 \\ 5 \frac{A_h}{A_a} + 0,5 & \text{si } 0,06 \leq \frac{A_h}{A_a} \leq 0,1 \end{cases}$

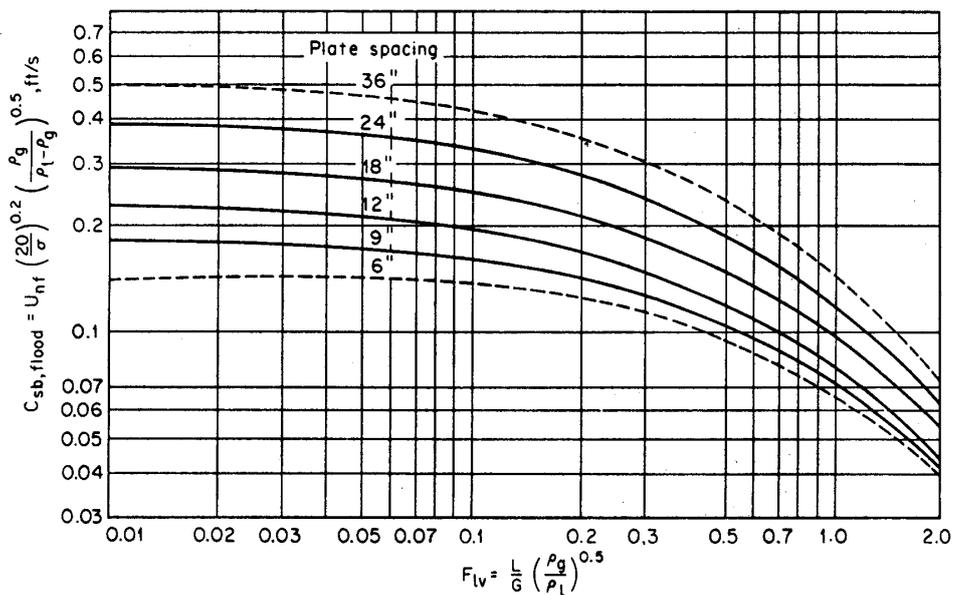


Figura 5.15: Correlación de Fair para inundación por arrastre

El resultado es conservador para platos de válvulas. En este caso el área es la de entrada del vapor:

$$A_h = \pi d_v h n_v \quad (5.9)$$

con  $d_v$  el diámetro de la válvula,  $h$  la altura que levanta sobre la superficie del plato y  $n_v$  el número de válvulas.

La eficacia está muy relacionada con la relación  $U_a/U_f$ . A partir de un valor de 0,6 empieza a decrecer.

### 5.3.3. Pérdida de carga

La pérdida de carga en los platos de una columna es importante por varias razones. Por un lado al crecer obligará a un consumo mayor de energía. En el caso de destilación a vacío se convierte especialmente importante pues limita la capacidad y la operación de la columna: una pérdida de carga importante, relacionada con una mayor caudal de vapor, puede hacer que la presión en el fondo sea mayor que la permitida. Además, como veremos, la pérdida de carga aumenta la cantidad de líquido en las bajantes pudiendo provocar la inundación.

Calcularemos la pérdida de carga en un plato perforado,  $h_t$  medida en pulgadas de líquido, como la suma de tres componentes:

1. Pérdida de carga del plato seco,  $h_d$
2. Altura de líquido en el plato,  $h_l$
3. Término adicional, atribuido a la tensión superficial,  $h_\sigma$

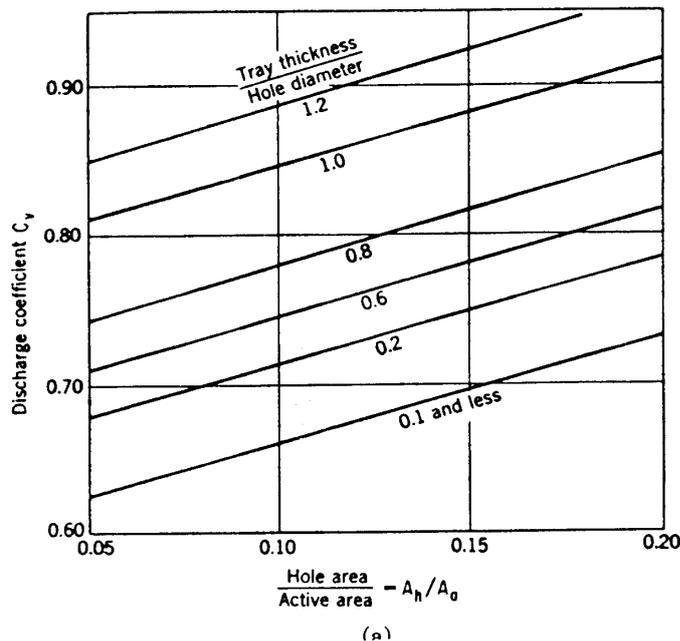
$$h_t = h_d + h_l + h_\sigma \quad (5.10)$$

1. Pérdida de carga del plato seco Ésta es la pérdida de carga al atravesar el vapor los orificios del plato. Es una variación de la clásica ecuación para un orificio:

$$h_d = 0,186 \frac{u_0^2}{C_V^2} \frac{\rho_V}{\rho_L} \quad (5.11)$$

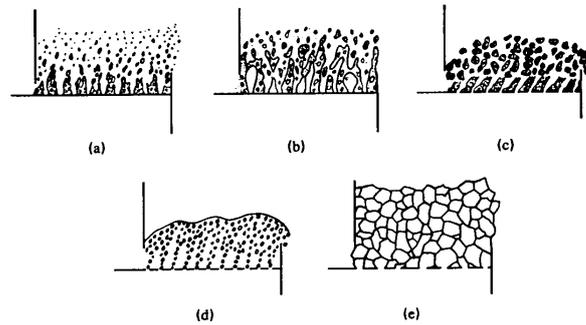
siendo:

- $h_d$  (” de líq.) Pérdida de carga del plato seco  
 $u_0$  (ft/s) Velocidad del vapor en el orificio (basada en el área total de orificios)  
 $C_V$  Coeficiente de orificio, función de  $A_h/A_a$  y la relación del espesor del plato al diámetro del orificio (fig 5.16).  
 Valores típicos:  
 Espesor: 0,078”  
 Diámetro de orificio: 3/16” fluido limpio, 1/2” sucio  
 $C_V=0,73$ . Normalmente entre 0,65-0,85



**Figura 5.16:** Coeficiente de orificio para pérdida de carga de plato seco

2. Altura equivalente de líquido ‘claro’ en el plato. En el régimen de operación del plato se suele tener un líquido aerado (*froth*) o atomizado (*spray*) según la velocidad y densidad del vapor. El líquido ‘claro’ sería el correspondiente sin vapor.



**Figura 5.17:** Regímenes de flujo en un plato (a) atomizado (*spray*) (b) aerado (*froth*) (c) emulsión (d) burbujeo (e) espuma celular

Bennet *et al.* han propuesto una expresión empírica para calcularla :

$$h_l = \phi_e \left[ h_w + C \left( \frac{q_L}{L_w \phi_e} \right)^{2/3} \right] \quad (5.12)$$

$$\phi_e = \exp(-4,257 K_s^{0,91}) \quad (5.13)$$

$$K_s = U_a \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V}} \quad (5.14)$$

$$C = 0,362 + 0,317 \exp(-3,5 h_w) \quad (5.15)$$

donde:

$h_l$	(") de líq.)	Altura del líquido claro en el plato
$h_w$	(")	Altura del rebosadero. Entre 1" y 2"
$\phi_e$		Densidad relativa efectiva $h_l/h$ líquido en plato
$K_s$	(ft/s)	Parámetro de capacidad
$U_a$	(ft/s)	Velocidad superficial del vapor basada en el área activa
$L_w$	(")	Anchura del rebosadero = $0,73 D_T$ para $A_d/A_T = 0,1$
$q_L$	(gpm)	Caudal líquido
$C$		Coefficiente del rebosadero

3. Pérdida de carga debida a la tensión superficial. Este término se suele justificar como la resistencia que las burbujas deben superar al pasar el orificio.

$$h_\sigma = \frac{6\sigma}{g\rho_L D_{B,\text{máx}}} \quad (5.16)$$

siendo  $D_{B,\text{máx}}$  el diámetro máximo de las burbujas y que para tamaños de orificio mayores que 3/16" se puede tomar igual al diámetro de la perforación.

La pérdida de carga como altura de líquido se transforma a unidades de presión con:

$$\Delta p = h_t \rho_L g \quad (5.17)$$

### 5.3.4. Goteo

El goteo se produce cuando:

$$h_d + h_\sigma < h_l \quad (5.18)$$

Hasta un 10 % de goteo, medido como porcentaje de líquido que pasa a la etapa inferior por los orificios respecto al líquido que desciende por la bajante, la pérdida de eficacia no es importante. Se estima que un goteo del 25 % puede suponer una pérdida de eficacia del 10 %, para caudales líquidos no muy bajos.

### 5.3.5. Altura de líquido en el vertedero

El líquido que se acumula en el vertedero compensa la diferencia de presión entre los platos y la pérdida de carga al fluir el líquido, resultando:

$$h_{dc} = h_l + h_l + h_{da} \quad (5.19)$$

siendo  $h_{da}$  la pérdida de carga producida al pasar el líquido bajo la placa del vertedero y que podemos calcular, despreciando el gradiente hidráulico, mediante la expresión:

$$h_{da} = 0,03 \left( \frac{q_L}{100A_{da}} \right)^2 \quad (5.20)$$

donde  $A_{da} = L_w h_a$  es el área de paso para el líquido bajo la placa del vertedero en  $\text{ft}^2$  y  $h_{da}$  viene en ” de líquido. La separación entre la placa del vertedero y el plato suele ser 1/2” menos que la altura del vertedero:  $h_a = h_w - 0,5$ , para que tenga la función de sello estático, que impide que el vapor suba al plato superior por el vertedero.

Como el líquido forma espuma en la bajante —no es ‘claro’—, la altura real que alcanza se estima con:

$$h_{df} = h_{dc} / \phi_{df} \quad (5.21)$$

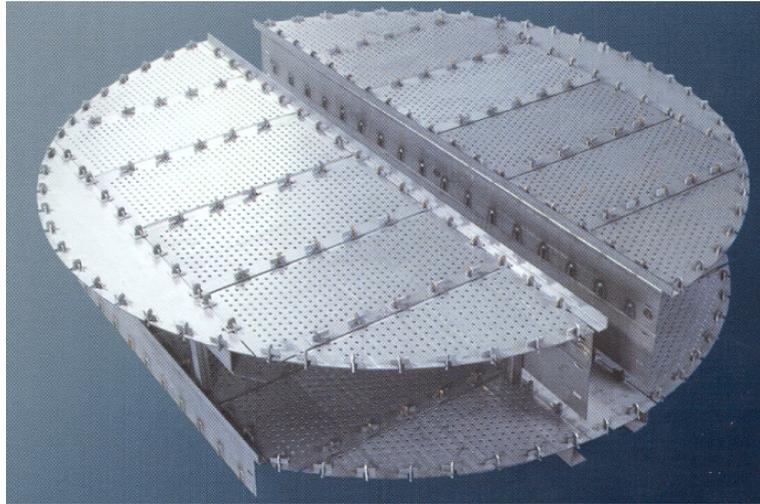
siendo  $\phi_{df}$  la densidad relativa de la espuma, pudiendo tomarse con un valor de 0,5.

Otro criterio que se suele comprobar en los vertederos es la provisión de un tiempo de residencia suficiente para que el vapor y el líquido se separen. Los valores típicos oscilan entre los 3 s para compuestos que no forman espumas —como los hidrocarburos ligeros— y los 7 s para los que tienen tendencia a formarlas —aminas y glicoles en absorbedores. Un valor medio es de 4 s.

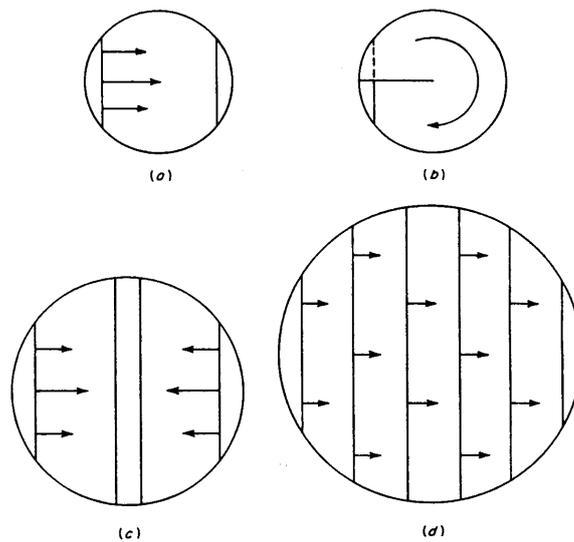
### 5.3.6. Disposición de flujo. Gradiente hidráulico

Cuando los caudales de una separación aumentan, los de líquido y vapor lo hacen con el cuadrado del diámetro de la columna. Si el área disponible para el vapor aumenta también con el cuadrado del diámetro —puesto que el flujo es axial— sin embargo para el líquido sólo lo hace linealmente —su sección de paso es proporcional al diámetro multiplicado por la altura del rebosadero—. Este desequilibrio se puede compensar con la disposición en múltiples pasos.

En la figura 5.18 se muestra un plato perforado con dos pasos observándose que la longitud del rebosadero se duplica. Precisamente, un criterio de diseño recomendado es tener un caudal líquido de entre 7 y 13 gpm/” de longitud de rebosadero.



**Figura 5.18:** Plato perforado con doble paso

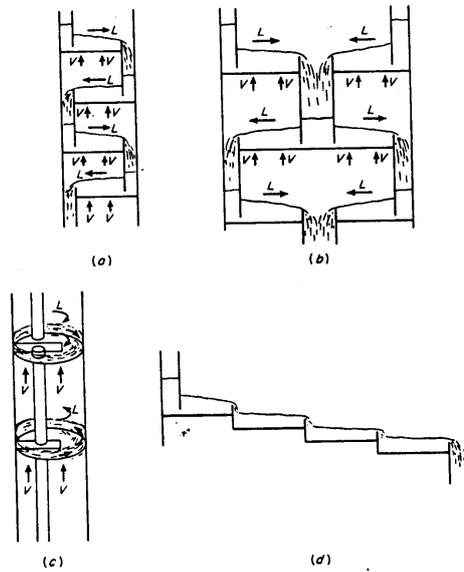


**Figura 5.19:** Disposición de flujo: (a) 1 paso (cruzado), (b) medio paso (invertido) (c) dos pasos (d) Cascada (escalonado)

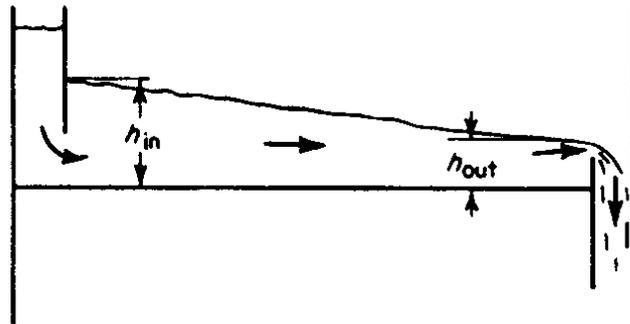
Hay otras disposiciones como las que se muestran en las figuras 5.19 y 5.20. La disposición con medio paso o los platos anulares se utilizan cuando el caudal de líquido es pequeño respecto al de vapor.

El gradiente hidráulico es la diferencia entre la altura de líquido en la entrada al plato y en la salida. Un exceso de gradiente hidráulico puede provocar que el vapor pase preferentemente por los orificios cercanos al rebosadero, reduciendo la eficacia.

En los platos perforados y de válvulas suele ser despreciable, pero en los de campanas puede dar incluso una inestabilidad cíclica en la que aumente progresivamente hasta que el vapor salga por un extremo provocando el vaciado de líquido por el otro.



**Figura 5.20:** Disposición de flujo: (a) 1 paso (cruzado), (b) dos pasos (c) medio paso (invertido) (d) Cascada (escalonado)



**Figura 5.21:** Gradiente hidráulico

El mayor gradiente hidráulico está relacionado con:

- Mayor distancia entre la entrada y salida de líquido
- Mayor caudal de líquido
- Mayor caudal de vapor

La reducción de la distancia entre la entrada y la salida se consigue con la disposición en cascada, aunque no es habitual en la actualidad.

Se recomienda no tener un gradiente hidráulico mayor que el 40% de la pérdida de carga del plato seco.

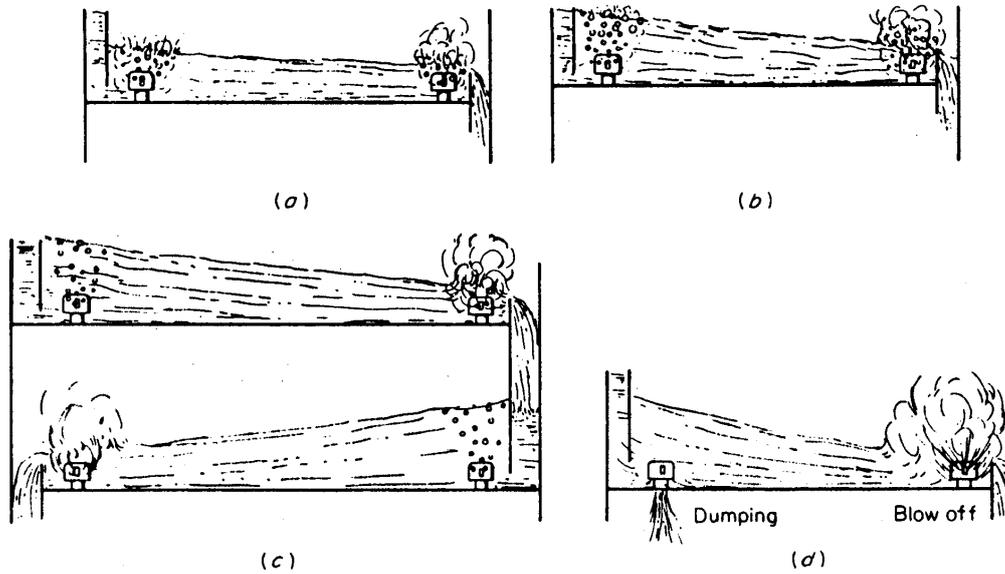


Figura 5.22: Inestabilidad de operación por gradiente hidráulico excesivo

## 5.4. Diseño de platos perforados

A continuación se describe un método simplificado con los conceptos básicos del diseño de platos. En la práctica industrial es un proceso más complejo e iterativo.

### 1. Diámetro de la columna

El diámetro de la columna se determina en función de un porcentaje de la velocidad de inundación y una separación entre platos supuesta. La de 24" es normal aunque puede ser menos en columnas con muchos platos y más en las de pocos.

El caudal molar de vapor es:

$$V = f U_f^N A_N \frac{\rho_V}{PM_V} \quad (5.22)$$

El porcentaje de inundación  $f$  recomendado para fluidos que no forman espumas es del 80-85%.

El área total es la suma del área neta y el del vertedero, por lo que debemos estimar también el área de éste. Hay varias formas de hacerlo. Algunas están basadas en la velocidad superficial del líquido (claro) en el vertedero que es, por ejemplo, de entre 0,5 y 0,6 ft/s para separaciones de 24" y sustancias con baja tendencia a la formación de espumas. Otro ejemplo es la estimación de la fracción de área total en función del parámetro de flujo:

$$A_N = A_T - A_d \quad (5.23)$$

siendo  $A_T$  el área total y  $A_d$  el área de la bajante. Según el criterio descrito:

$$A_d/A_T = \begin{cases} 0,1 & \text{si } F_{LV} \leq 0,1 \\ 0,1 + \frac{F_{LV}-0,1}{9} & \text{si } 0,1 \leq F_{LV} \leq 1 \\ 0,2 & \text{si } F_{LV} \geq 1 \end{cases} \quad (5.24)$$

El diámetro total resulta:

$$D_T = \sqrt{\frac{4VPM_V}{fU_F^N \pi (1 - A_d/A_T) \rho_V}} \quad (5.25)$$

- Este diámetro se debe calcular en los platos donde sean extremas las condiciones de caudal. Se elige el que proporciona el mayor diámetro.
  - Si la relación entre el mayor y el menor es superior al 20% se debe considerar disponer secciones de diferente diámetro.
  - Si la columna trabaja con diferentes regímenes hay que asegurarse de que el diseño es válido para todos los casos.
  - Si  $D_T < 2' - 2,5'$  se suele usar una columna rellena.
2. Seleccionar el número de pasos
  3. Dimensionar el plato y calcular la pérdida de carga (0,05 – 0,15 psi/plato).
  4. Comprobar que no hay goteo excesivo
  5. Comprobar la altura del líquido en el vertedero y el tiempo de residencia
  6. Comprobar que no hay un gradiente hidráulico excesivo

En las tablas siguientes se recogen datos y criterios de diseño.

Hole diam., $d_h$ , in.	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{5}{16}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1.0
$a_h$ , sq in. per hole	0.0214	0.0867	0.193	0.343	0.534	0.770	1.37	3.08	5.49

$$\text{Maximum, } FFA = A_h/A = \frac{\text{total hole area}}{\text{cross-sectional area of column}}$$

Arrangement		$p/d_h$			
		2.0	3.0	4.0	5.0
	60° $\Delta$	0.227	0.101	0.0555	0.0363
	$\square$	0.197	0.0875	0.0490	0.0315
		Hole area for 1-sq-ft column area with 80% effective bubbling area, sq ft*			
	60° $\Delta$	0.182	0.0808	0.0444	0.0262
	$\square$	0.158	0.0700	0.0392	0.0252
		Hole area for various diameter columns with 80% effective bubbling area, sq ft*			
$D$	$\Delta$	0.144	0.0635	0.0350	0.0228
	$\square$	0.111	0.055	0.0307	0.0178
1	$\Delta$	0.565	0.254	0.140	0.0920
	$\square$	0.445	0.221	0.124	0.0711
2	$\Delta$	1.28	0.571	0.315	0.207
	$\square$	1.00	0.496	0.278	0.160
3	$\Delta$	2.30	1.02	0.560	0.366
	$\square$	1.78	0.882	0.495	0.285
4	$\Delta$	3.58	1.59	0.971	0.561
	$\square$	2.78	1.38	0.770	0.445
5	$\Delta$	5.16	2.29	1.260	0.823
	$\square$	4.00	1.98	1.141	0.675

\* The areas listed apply to perforated metal area allotting 20% of the cross-sectional area of the column to downcomer and onflow area but not allowing for plate supports, blanking strip areas, or other design features which reduce hole area. These factors must be taken into consideration for each design.

For other diameters multiply the number across from 1-ft diameter in the correct  $p/d_h$  column times  $D^2$ .

Figura 5.23: Disposición de orificios en platos perforados ( $p = pitch =$  paso entre orificios)

TABLE 14.2 Recommended Limits: Tray and Column Design

	Bubble-cap trays [3, 11]	Perforated trays	Valve trays [4]
<b>Column Diameter</b> Basis: % flood	1-24 ft 80-85% NF* 70-75% F†	1-24 ft 80-85% NF 70-75% F	1-24 ft 82% NF 60% F 77% vacuum service 65-75% col. diam., 3.0 ft
<b>Tray spacing</b>	Fig. 13.21 12-48 in. Col. diam., 2.5-4.0 ft; 18 in. Col. diam., 5.0-24 ft; 24-36 in. Check: liquid backup, entrainment	Fig. 13.21 12-36 in. Col. diam., 2.0-4.0 ft; 12-18 in. Col. diam., 5.0-24.0 ft; 24-36 in. Check: liquid backup, entrainment	12-36 in. Col. diam., 2.0-4.0 ft; 12-18 in. Col. diam., 5.0-24 ft; 24-36 in. Check: liquid backup, entrainment
<b>Tray Flow arrangement</b> General Med. diam., 6-12 ft Large diam., 12-24 ft Tray layout	(Table 14.3) Cross flow DP‡, cascade Multiple pass, cascade Bubble-cap diam.   Tray diam. 3 in.   2.5-4.0 ft  4 in.   5-16 ft 6 in.   16 ft and over Slot area = 10-20% col. area Spacing 1-3 in. between caps Pattern-equilateral triangular Skirt clearance 0.5-1.5 in. Cap clearance: Cap-tower wall, 1.5 in., min Cap-weir, 3.0 in., min Cap-apron, 3.0 in., min Ave. dynamic seal, $h_{ds}$ : Vacuum, 0.5-1.5 in. Atmospheric, 1.0-2.5 in. 50-100 psig, 1.5-3.0 in. 200-500 psig, 2.0-4.0 in. Slot opening, $w_s = 0.25-0.5$ in., $h_s = 1.0-1.5$ in.	(Table 14.3) Cross flow DP Multiple pass Hole diam.: $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$ in. Hole area: 6-15% col. area  Spacing: pitch/hole diam., 2-4  Tray thickness: 16 gage to $\frac{1}{4}$ in.  Hole clearance: Hole-tower wall, 1.5 in. Hole-weir, 2.0 in., min Hole-apron, 2.0 in., min Ave. dynamic seal $h_{ds}$ : Vacuum, 0.5-0.60 in. Atmospheric, 0.5-1.5 in. Pressure, 1.5-3.0 in.	Cross flow 5-6 ft DP 8-15 ft multiple pass Standard manufacture Specification, $1\frac{1}{4}$ in. diam. holes Special up to 6 in.  Tray thickness: $\frac{1}{16}-\frac{1}{4}$ in.
<b>Downcomers Type</b> Apron	Segmental Vertical	Segmental Vertical	Segmental Vertical
<b>Liquid Residence Time</b>	5 sec, min, F 3 sec, min, NF	5 sec, min, F 3 sec, min, NF	5 sec, min, F 3 sec, min, NF
<b>Liquid velocity</b> Apron clearance	0.3-1.0 fps Weir to baffle distance, to 6 ft-0.5 in. Weir to baffle distance, 6-12 ft-1.0 in. Weir to baffle distance, over 12 ft-1.5 in.	0.3-1.0 fps $\frac{1}{2}$ weir height	0.5-3.0 fps Seal area: $\frac{1}{4}-1\frac{1}{2}$ downcomer area
<b>Weirs—outlet</b> Type Height Adjustment Length, % col. diam.	Segmental 2.0-6.0 in. 1.0-2.0 in. Cross flow, 60-75% DP, 50-60% Center, 8-12 in. wide Not recommended	Segmental 1.0-3.0 in. 1.0-2.0 in. Cross flow, 60-75% DP, 50-60% Center, 8-12 in. wide Recommended only for low liquid rates Not recommended	Segmental 0.75-3 in. 1.0-2.0 in. Cross flow, 60-75% DP, 50-60% Center, 8-12 in. wide Not recommended Seal sumps recommended Not recommended
<b>Inlet</b> Intermediate Splash baffles Antijump baffles Redistributive baffles	Optional, $h_w \leq h$ liquid downstream Optional, bottom 2-3 in. above outlet weir Recommended for DP trays Extend to elevation of top of weir All rows of caps where end space is 1 in. cap spacing. Clearance same as caps. Height $2 \times$ clear liquid head, min	Optional, bottom 2-3 in. above outlet weir Recommended for DP trays Extend to elevation of top of weir Not recommended	Optional, recommended for high vapor rates Recommended for DP trays Extend to elevation of top of weir Not recommended
<b>Miscellaneous</b> Drainholes Leakage	$\frac{3}{4}-\frac{1}{2}$ in. diam., 4 sq in./100 sq ft tray area Max. fall 1 in. below top of weir in 20 min with drain holes plugged	Not recommended	Not recommended
<b>Construction tolerances</b> Tray level	$\frac{1}{4}$ in. max $\frac{1}{4}$ in. max	$\frac{1}{4}$ in. max $\frac{1}{4}$ in. max	$\frac{1}{4}$ in. max $\frac{1}{4}$ in. max

\* NF—nonfoaming  
† F—foaming  
‡ DP—double pass

Figura 5.24: Criterios de diseño

# Cálculo de destilación multicomponente

# 6

## 6.1. El problema de diseño

El diseño de una columna de destilación tiene como objetivo fijar la presión de trabajo, la relación de reflujo y la configuración de número de etapas, platos de alimentación y platos de extracción. Naturalmente conlleva los balances de materia y energía que determinan todos los caudales, composiciones, temperaturas y cargas térmicas.

El proceso de diseño es progresivo: con métodos cualitativos como los diagramas de curvas de destilación o residuo y posteriormente con métodos simplificados (*shortcut*) se van acotando las opciones proporcionando a la vez una estimación inicial para los métodos rigurosos (que son de simulación: se fija la columna y se calculan los productos), donde se comprueba y se refina hasta llegar al diseño final. Una vez en operación, todavía hay un margen de optimización sobre las variables manipuladas.

Se expone a continuación una secuencia normal de pasos para el diseño de una columna de destilación:

1. Especificar la separación deseada
2. Fijar la presión de la columna
3. Prediseño:
  - a) Determinación del reflujo mínimo y el número mínimo de etapas
  - b) Optimización del reflujo, como función del mínimo
  - c) Número de etapas en función de los anteriores
  - d) Etapa de alimentación óptima
4. Cálculo riguroso de la columna
5. Análisis de resultados y optimización

Se va a ilustrar el método con un ejemplo.

### 6.1.1. Especificación de la separación

Éste puede parecer un paso obvio, se supone que sabemos lo que queremos separar, pero cuánto y cómo son dos de las decisiones de diseño que debe tomar el ingeniero. Lo normal es que se disponga de especificaciones para el producto final, pero éstas pueden no ser completas y dejar grados de libertad abiertos, o bien podemos encontrarnos con el diseño de una etapa intermedia del proceso para la que no existen esas especificaciones. Todo ello podría englobarse dentro del problema más amplio del diseño de procesos teniendo en cuenta factores técnicos y económicos que no se van a tratar aquí.

Lo importante es que inicialmente se deben tomar unas decisiones, con los datos y medios de que dispongamos, para especificar la columna que vamos a diseñar. Desde un punto de vista matemático, tenemos que dar valores a variables o añadir nuevas ecuaciones de forma que lleguemos a un sistema con el mismo número de ecuaciones que de incógnitas y donde las ecuaciones permitan resolver el sistema<sup>1</sup>.

Como se vio en el capítulo de los sistemas multietapa, conocidas todas las alimentaciones y extracciones de la columna —exceptuando las salidas de vapor por cabeza y líquido por fondo—, fijadas o relacionadas mediante ecuaciones hidráulicas con los caudales las presiones y fijados los intercambios térmicos, el problema está determinado para un número  $N$  de etapas. Considerando los intercambios térmicos con el exterior, como las columnas suelen ser adiabáticas, si se especifican las transferencias de energía en condensadores o hervidores intermedios, nos quedan como grados de libertad los calores del hervidor de fondo y el condensador de cabeza.

Manteniendo lo demás, estas dos especificaciones pueden ser sustituidas por otras, como la relación de reflujo, composiciones de algún componente en los productos, caudal de vapor por cabeza o líquido por fondo, etc. Por tanto, la especificación de la separación deseada sólo va a tener en condiciones normales dos grados de libertad.

En un sistema binario, para una columna simple con una alimentación conocida y sin extracciones laterales, con las ecuaciones de balance de materia:

$$F = B + D \quad (6.1)$$

$$Fz_i = Bx_{B,i} + Dx_{D,i} \quad (6.2)$$

obteníamos toda la información para los productos especificando por ejemplo la concentración de un componente en cada producto. De forma general, en este sistema con dos ecuaciones y cuatro incógnitas podemos fijar los valores de dos de ellas pero al menos una debe ser una composición para que el sistema sea determinado: en caso contrario sería indeterminado y posiblemente incompatible.

En un sistema multicomponente se pierde esta característica. Por ejemplo, para un sistema ternario tendríamos tres ecuaciones y seis incógnitas, pero seguimos pudiendo especificar sólo dos.

Una forma de especificar la separación es la de indicar *rendimientos*:

- El porcentaje de la alimentación que sale por cabeza o fondo.
- El porcentaje de un componente alimentado que sale en alguno de los productos.

Esto es equivalente a añadir una ecuación más al sistema. Por ejemplo, si se especifica que el producto destilado sale el 70% de la alimentación estamos indicando  $D = 0,7F$ .

Si no se especifican caudales de productos o rendimientos, se pueden dar dos especificaciones de composición: la de un componente en el destilado y la de otro (que puede ser el mismo) en el fondo. El resto de composiciones vendrán fijadas por las relaciones de equilibrio.

<sup>1</sup>Una definición más precisa o funcional exige un cierto nivel de conocimientos sobre sistemas de ecuaciones no lineales

Es normal que se señalen valores máximos —para los componentes no deseados— o mínimos —para los que hay interés— de las composiciones en destilado y fondo. Las condiciones limitantes determinan la especificación de composición de la columna.

En ocasiones se especifica la composición de forma indirecta mediante los valores de alguna propiedad física que debe conseguir el producto tales como viscosidad, presión de vapor o peso molecular medio. Cuando se trata de aprovechar alguna columna existente, se puede sustituir una especificación de caudal o composición por la carga térmica de uno de los cambiadores que suponemos limita la separación. A veces también se hace esto para mejorar la convergencia en la simulación. Como se ha dicho, si hay extracciones laterales o cambiadores intermedios se debe añadir una especificación adicional por cada uno de ellos.

Los *componentes clave* son los dos de la alimentación para los que se especifica la separación. El más volátil es el *clave ligero* y el menos el *clave pesado*. Los que no son clave se pueden clasificar como:

- ligeros: más volátiles que el clave ligero.
- pesados: menos volátiles que el clave pesado.
- intermedios o distribuidos: con volatilidad intermedia entre la de los dos clave.

En la medida de nuestras posibilidades se debe obtener información de los componentes que queremos separar y efectuar un análisis cualitativo de la separación. Por ejemplo:

- Las curvas de presión de vapor nos orientarán sobre la volatilidad relativa, indicando cómo se espera que se distribuyan los componentes en los productos.
- Con estas mismas curvas observaremos si en las condiciones de operación alguno de los componentes está fuera del rango del equilibrio líquido-vapor, así como la posibilidad de incondensables y sólidos en la columna.
- Datos de equilibrio para sistemas binarios. La presencia de azeótropos limita o condiciona la separación.
- Si se dispone de curvas de destilación —o las casi equivalentes de residuo líquido— para sistemas ternarios, estudiar los productos que podemos obtener.

Gran parte de esta información se puede obtener con los simuladores de proceso, pero se ha de poner mucho cuidado en comprobar la información existente en el banco de datos y utilizar el modelo termodinámico adecuado. Como cita Kister, «la gente cree el 50 % de lo que oye, el 75 % de lo que ve y el 100 % de lo que sale de un ordenador», y esto puede ser fuente de graves errores.

## 6.2. Presión de la columna

Se suele operar a vacío si:

- La temperatura produce descomposición de los componentes, ensuciamiento o polimerización.
- La alta temperatura en el hervidor complica el aporte de calor.

Caso de vernos obligados a trabajar a vacío, se elige la más alta presión posible, pues con más vacío aumentan el diámetro de la columna —disminuye la densidad— y los costes de obtención del vacío.

La razón para trabajar a presión es generalmente la de poder condensar con agua de refrigeración o aire —aproximaciones entre refrigerante y destilado de 5-10°C para agua y 15-25°C para aerorefrigerantes [14]. Se elige la mínima presión posible, ya que el aumento produce una disminución de la volatilidad relativa, dificultando la separación y encarece el equipo.

Seader y Henley [20] proponen el siguiente procedimiento para estimar la presión y seleccionar el tipo de condensador, para tener una presión en cabeza menor que 2,86 MPa (415 psia) y una temperatura mínima de 50°C —como se ve, cada uno tiene su criterio—, que supone la que corresponde al uso de agua de refrigeración:

1. Estimar las composiciones de cabeza y fondo.
2. Cabeza:
  - a) Calcular la presión de burbuja  $P_{D,b}$  del destilado a 50 °C. Si  $P_{D,b} < 1,5$  MPa se usa un condensador total.
  - b) Si  $P_{D,b} > 1,5$  MPa se calcula la presión de rocío del destilado  $P_{D,r}$ . Si es menor que 2,5 MPa se usa un condensador parcial.
  - c) Si  $P_{D,r} > 2,5$  MPa se busca un refrigerante para trabajar a 2,86 MPa como condensador parcial.
3. Se estima la presión en el hervidor:
  - Pérdida de carga en el condensador entre 0 y 15 kPa.
  - Pérdida de carga en la columna de 35 kPa.
  - Si se conoce el número de platos, 0,7 kPa/plato para columnas atmosféricas y a presión y 0,35 kPa/plato para las de vacío.
4. Se calcula la temperatura de burbuja del producto de fondo. Si con ella hay degradación o está por encima de la crítica es necesario reducirla.

### 6.3. Métodos aproximados

Los métodos aproximados se utilizan para:

- Prediseño o estimación inicial para cálculo riguroso.
- Optimización de las condiciones de diseño.
- Síntesis de secuencias de separación.

Veremos en primer lugar lo que se conoce como el método de Fenske-Underwood-Gilliland, por los tres autores de los pasos importantes. Se puede aplicar a columnas simples —una alimentación, sin extracciones laterales ni cambiadores intermedios—, con condensador total o parcial.

### 6.3.1. Ecuación de Fenske: número mínimo de etapas

El número mínimo de etapas para una separación se da a reflujo total, donde las composiciones y caudales de las corrientes de líquido y vapor que se cruzan entre etapas son iguales aunque los caudales varíen de etapa a etapa.

En el hervidor, para el componente  $i$ :

$$y_{N,i} = K_{N,i}x_{N,i} \quad (6.3)$$

Para las corrientes que entran y salen de él:

$$y_{N,i} = x_{N-1,i} \quad (6.4)$$

Combinando ambas ecuaciones:

$$x_{N-1,i} = K_{N,i}x_{N,i} \quad (6.5)$$

Y de la misma forma, para la etapa siguiente:

$$y_{N-1,i} = K_{N-1,i}x_{N-1,i} \quad (6.6)$$

que junto a la anterior:

$$y_{N-1,i} = K_{N-1,i}K_{N,i}x_{N,i} \quad (6.7)$$

Así podemos extenderlo hasta la etapa 2 si el condensador es total o la 1 si el condensador es parcial. Consideremos este último caso:

$$y_{1,i} = K_{1,i}K_{2,i} \cdots K_{N-1,i}K_{N,i}x_{N,i} \quad (6.8)$$

De la misma forma para el componente  $j$ :

$$y_{1,j} = K_{1,j}K_{2,j} \cdots K_{N-1,j}K_{N,j}x_{N,j} \quad (6.9)$$

Dividiendo estas dos últimas ecuaciones:

$$\frac{y_{1,i}}{y_{1,j}} = \alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_{N-1} \alpha_N \frac{x_{N,i}}{x_{N,j}} \quad (6.10)$$

o

$$\left( \frac{y_{1,i}}{x_{N,i}} \right) \left( \frac{x_{N,j}}{y_{1,j}} \right) = \prod_{k=1}^N \alpha_k \quad (6.11)$$

Para condensador total se obtiene:

$$\left( \frac{x_{1,i}}{x_{N,i}} \right) \left( \frac{x_{N,j}}{x_{1,j}} \right) = \prod_{k=2}^N \alpha_k \quad (6.12)$$

Donde  $\alpha_k = K_{k,i}/K_{k,j}$  es la volatilidad relativa entre los componentes  $i$  y  $j$  en la etapa  $k$ . Las ecuaciones son exactas pero necesitamos conocer las condiciones en cada etapa para calcular las volatilidades. Si se supone que la volatilidad es constante:

$$\left( \frac{x_{D,i}}{x_{B,i}} \right) \left( \frac{x_{B,j}}{x_{D,j}} \right) = \alpha^{N_{\min}} \quad (6.13)$$

incluyendo  $N_{\text{mín}}$  el condensador si es parcial y sólo el hervidor y los platos en la columna si el condensador es total. Despejando:

$$N_{\text{mín}} = \frac{\ln[(x_{D,i}/x_{B,i})(x_{B,j}/x_{D,j})]}{\ln \alpha_{i,j}} \quad (6.14)$$

Ésta es la *ecuación de Fenske*, —a su deducción llegaron de forma independiente Fenske y Underwood en 1932— y cuando  $i$  es el componente clave ligero (CL) y  $j$  el clave pesado (CP) permite estimar el número mínimo de etapas para la separación especificada. La ecuación proporciona buenos resultados salvo cuando la volatilidad relativa varía mucho en la columna o cuando la fase líquida no es ideal.

Se han propuesto varios métodos para estimar la volatilidad relativa media:

1. Calcular  $\alpha$  a  $T = (T_1 + T_N)/2$ .
2. Calcular  $\alpha$  a la temperatura del plato de alimentación.
3.  $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_N)/2$ .
4.  $\alpha = \sqrt{\alpha_1 \alpha_N}$ .

Las dos últimas son aproximaciones más simples.

La ecuación de Fenske se puede utilizar también con los caudales molares de los componentes en los productos (aunque no se extraiga nada a reflujo total):

$$N_{\text{mín}} = \frac{\ln[(l_{D,i}/l_{D,j})(l_{B,j}/l_{B,i})]}{\ln \alpha_{i,j}} = \frac{\ln[(d_i/d_j)(b_j/b_i)]}{\ln \alpha_{i,j}} \quad (6.15)$$

### Modificación de Winn

En 1958 Winn modificó la ecuación para tener en cuenta la influencia de la temperatura:

$$N_{\text{mín}} = \frac{\ln[(x_{D,CL}/x_{B,CL})(x_{B,CP}/x_{D,CP})^{\theta_{CL}}]}{\ln \beta_{CL,CP}} \quad (6.16)$$

donde  $\beta_{CL,CP}$  y  $\theta_{CL}$  son constantes a una presión fija y se calculan con las relaciones de equilibrio para los componentes clave a las temperaturas de cabeza y fondo, mediante la ecuación que las relaciona:

$$\beta_{CL,CP} = \frac{K_{CL}}{K_{CP}^{\theta_{CL}}} \quad (6.17)$$

Aplicando esta ecuación con las temperaturas de cabeza y fondo se tiene un sistema de 2 ecuaciones con dos incógnitas que nos permite calcular el valor de las constantes.

### 6.3.2. Método de Underwood para el reflujo mínimo

La condición de reflujo mínimo, donde se necesitaría un número infinito de etapas para alcanzar una separación es ideal, pero una buena referencia. El reflujo mínimo está relacionado con zonas de pinzamiento o invarianza en la columna, que en el caso de la destilación binaria correspondían a la zona de alimentación o tangencias de las rectas de operación con la curva de equilibrio.

En el método de Underwood para estimar el reflujo mínimo se suponen volatilidad relativa constante a la temperatura media de la columna y reflujo molar constante.

Primero se resuelve una ecuación que relaciona la composición y estado de la alimentación y la volatilidad relativa a la temperatura media de la columna para un parámetro  $\theta$  que tiene un valor acotado por las volatilidades de los componentes clave:

$$\sum_{i=1}^I \frac{\alpha_i z_i}{\alpha_i - \theta} = 1 - q_F \quad (6.18)$$

donde  $q_F$  es la fracción líquida de la alimentación.

Con el valor calculado de  $\theta$  se entra en otra ecuación que relaciona el reflujo mínimo con la volatilidad relativa y la composición del destilado:

$$R_{\text{mín}} = \left( \frac{L}{D} \right)_{\text{mín}} = \sum_{i=1}^I \frac{\alpha_i x_{D,i}}{\alpha_i - \theta} - 1 \quad (6.19)$$

Esa es la forma del método cuando no hay componentes —no claves— distribuidos, esto es, cuando no hay componentes intermedios que aparecen en el destilado y en el producto de fondo. Si los hay el método es algo más complejo.

### 6.3.3. Correlación de Gilliland para el reflujo y número de etapas reales

Para un sistema binario con las hipótesis del método de McCabe-Thiele el número de etapas para una separación es una función de las variables:

$$N = N(\mathbf{z}_F, \mathbf{x}_D, \mathbf{x}_B, q, R, \alpha) \quad (6.20)$$

Por otro lado, de los métodos de Fenske y Underwood se deducen las siguientes relaciones, para un sistema binario:

$$N_{\text{mín}} = N_{\text{mín}}(\mathbf{x}_D, \mathbf{x}_B, \alpha) \quad (6.21)$$

$$R_{\text{mín}} = R_{\text{mín}}(\mathbf{z}_F, \mathbf{x}_D, q, \alpha) \quad (6.22)$$

lo que ha sugerido la búsqueda de correlaciones con la forma:

$$N = N(N_{\text{mín}}, R_{\text{mín}}, R) \quad (6.23)$$

extendidas a sistemas multicomponente. La más conocida es la de Gilliland (figuras 6.1 y 6.2) que relaciona:

$$Y = \frac{N - N_{\text{mín}}}{N + 1} \quad \text{con} \quad X = \frac{R - R_{\text{mín}}}{R + 1} \quad (6.24)$$

obtenida a partir de datos de columnas reales. Esta correlación predice:

$$\frac{N}{N_{\text{mín}}} = 2 \quad \text{para} \quad \frac{R}{R_{\text{mín}}} = 1,3$$

En la correlación  $N$  incluye el hervidor y el condensador si es parcial. Aunque en el pasado se han diseñado columnas con esta correlación, los errores pueden ser importantes. Por ejemplo, esto se ha

observado cuando la sección de agotamiento es mayor que la de rectificación, lo que puede ocurrir si se quiere alta pureza por cola.

La ecuación de Molokanov es una expresión analítica de la correlación:

$$Y = 1 - \exp \left[ \frac{1 + 54,4X}{11 + 117,2X} \cdot \frac{X - 1}{X^{0,5}} \right] \quad (6.25)$$

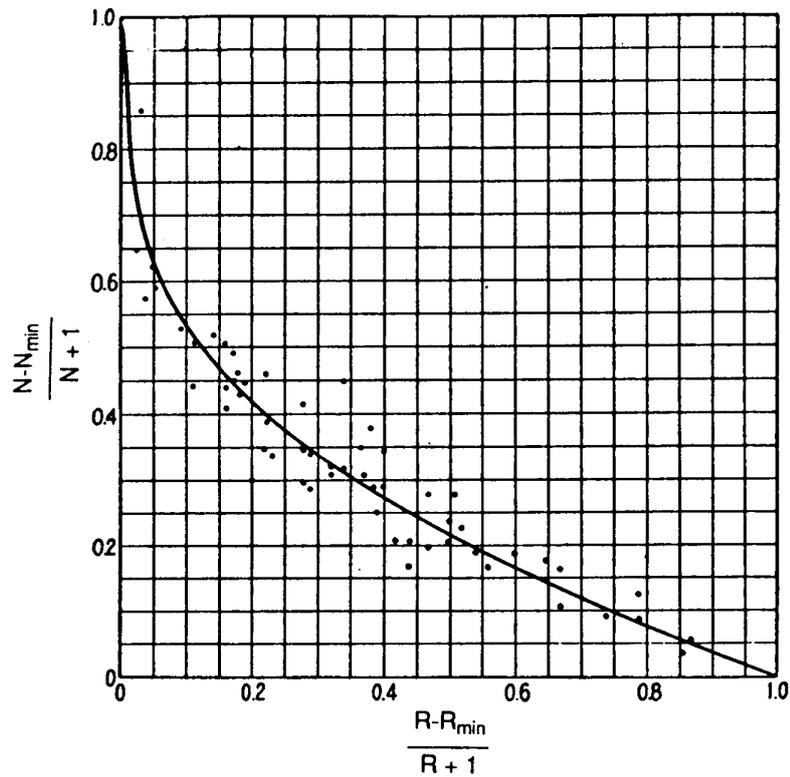


Figura 6.1: Correlación de Gilliland

#### 6.3.4. Etapa de alimentación óptima

La ecuación empírica de Kirkbridge permite estimar la etapa de alimentación óptima:

$$\frac{N_R}{N_A} = \left[ \frac{z_{CP}}{z_{CL}} \left( \frac{x_{B,CL}}{x_{D,CP}} \right)^2 \frac{B}{D} \right]^{0,206} \quad (6.26)$$

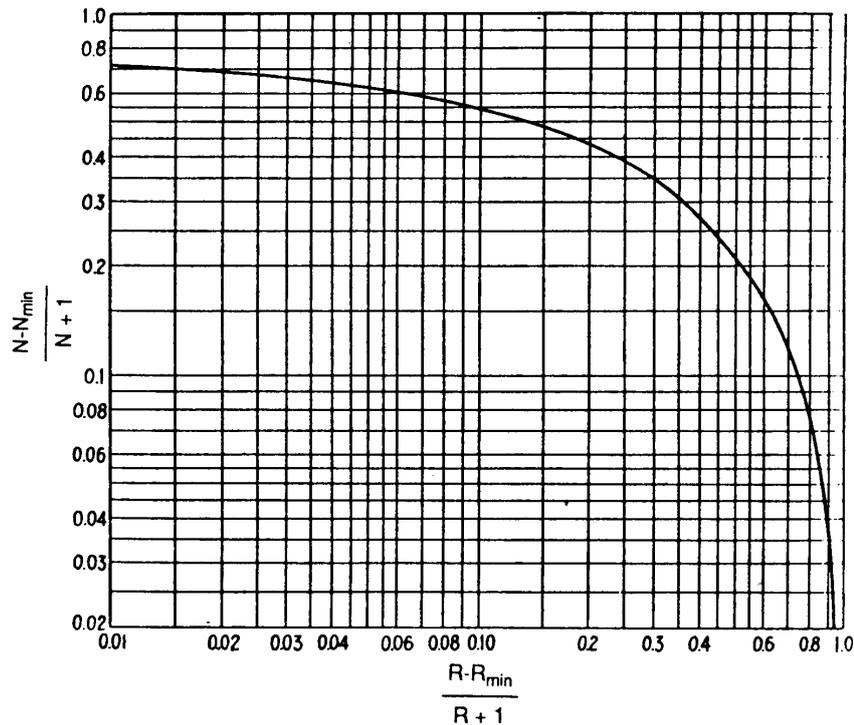


Figura 6.2: Correlación de Gilliland

siendo  $N_R$  el número de etapas en rectificación y  $N_A$  el número de etapas en la sección de agotamiento.

## Ejercicio 6.1

La alimentación a una desbutanizadora, proveniente de una unidad de alquilación y previo paso por la desisobutanizadora, líquido saturado a una presión de 7 bar, tiene la siguiente composición:

La especificación para los productos que se quiere obtener es de un contenido máximo de  $nC_4$  del 1,5% (mol) en el fondo y de un máximo del 3% (mol) de  $iC_5$  en el destilado de cabeza. Se pide realizar el diseño básico de esta columna.

### Solución

Vamos a resolver este ejemplo con un simulador de procesos, que es el método corriente y casi el único práctico para el cálculo de una columna multicomponente. No obstante se realizará alguno de los cálculos a mano para el prediseño, con el fin de ilustrar su uso.

#### 1. Especificación de la separación

En este caso las especificaciones nos vienen dadas y determinan la separación. Los componentes

Componente	kmol/h
iC <sub>4</sub>	12
nC <sub>4</sub>	448
iC <sub>5</sub>	36
nC <sub>5</sub>	15
C <sub>6</sub>	23
C <sub>7</sub>	39,1
C <sub>8</sub>	272,2
C <sub>9</sub>	31
Total	876,3

clave son aquéllos para los que nos dan la especificación:

- Clave ligero (CL): n-butano, nC<sub>4</sub>.
- Clave pesado (CP): i-pentano, iC<sub>5</sub>.

Si planteamos las ecuaciones de balance global para determinar los caudales de destilado y fondo, (6.1-6.2):

$$F = D + B \quad \Rightarrow \quad 876,3 = D + B \quad (6.27)$$

$$Fz_{F,i} = Dx_{D,i} + Bx_{B,i} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} 448 = Dx_{D,nC_4} + B \cdot 0,015 \\ 36 = D \cdot 0,03 + Bx_{D,iC_5} \end{cases} \quad (6.28)$$

Obtenemos un sistema de tres ecuaciones con cuatro incógnitas. Es obvio que en el caso multicomponente no es tan sencillo determinar los caudales como con sistemas binarios. Vamos a buscar una estimación de los caudales molares para los productos, pero antes recopilaremos algunos datos.

a) Elección del modelo termodinámico y banco de datos para el equilibrio L-V.

La decisión del modelo termodinámico que representará las propiedades físicas en nuestros cálculos es crítica para la validez de los mismos. En los paquetes de simulación de procesos se nos facilita la tarea mediante la agrupación de diferentes métodos de estimación de propiedades termodinámicas y de transporte.

En el caso que nos ocupa tenemos una mezcla de hidrocarburos alifáticos reales (no pseudo-componentes) a presión baja-moderada, por lo que el uso de una ecuación de estado como Redlich-Kwong-Soave o Peng-Robinson es adecuado [18, 1]. De hecho, es probable que para los componentes que tenemos y las presiones que podemos esperar sirvieran modelos más simples.

Debemos comprobar los valores que en hay en el banco de datos del programa y, en su caso, aportar los que faltaran. La confianza ciega —o la comodidad— en estos programas hace pensar a los que los usan por primera vez que el hecho de aparecer el componente en la lista significa que tiene suficientes datos para él y la interacciones con cualquiera de los acompañantes en la mezcla.

Si en este caso de condiciones próximas a las ideales, no tiene tanta importancia, no es extraño, y fatal, no comprobar que la falta de parámetros de interacción binaria nos conducirá a tratar el sistema como ideal. Sin que nos demos cuenta hasta que sea probablemente demasiado tarde.

Los datos existentes en el banco de datos de ASPEN PLUS para el parámetro  $k_{i,j}$  son:

$k_{i,j}$ para REDLICH-KWONG-SOAVE								
	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	nC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>
iC <sub>4</sub>	0	0,0011						
nC <sub>4</sub>	0,0011	0		0,204	-0,0111	-0,0004		
iC <sub>5</sub>			0					
nC <sub>5</sub>		0,204		0		0,0019	-0,0022	
C <sub>6</sub>		-0,0111			0	-0,0011		
C <sub>7</sub>		-0,0004		0,0019	-0,0011	0		
C <sub>8</sub>				-0,0022			0	
C <sub>9</sub>								0

$k_{i,j}$ para PENG-ROBINSON								
	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	nC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>
iC <sub>4</sub>	0	-0,0004						
nC <sub>4</sub>	-0,0004	0		0,0174	-0,0056	0,0033		
iC <sub>5</sub>			0					
nC <sub>5</sub>		0,0174		0		0,0074		
C <sub>6</sub>		-0,0056			0	-0,0078		
C <sub>7</sub>		0,0033		0,0074	-0,0078	0		
C <sub>8</sub>							0	
C <sub>9</sub>								0

Como sabemos  $k_{i,j} = k_{j,i}$ . Observamos que los bancos de datos no contienen tantos parámetros de interacción binaria, aunque en este caso no sea crítico por la idealidad del sistema. Inicialmente podemos esperar un resultado similar de ambos modelos, pero al aparecer un dato más en el caso de RKS (para nC<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>), elegimos éste último.

- b) Volatilidades relativas. Este dato, o las relaciones de equilibrio —presiones de vapor con modelo ideal—, nos permite valorar la facilidad de la separación entre los componentes y estimar su distribución en los productos.

El simulador, con su banco de datos y el modelo termodinámico elegido, nos suministra esta información de una forma cómoda. Como no sabemos aún las condiciones de operación de la columna calcularemos las relaciones de equilibrio a la presión de la alimentación cuando se ha vaporizado el 50% en moles. Utilizando el modelo FLASH2 (equilibrio líquido/vapor) obtenemos las  $K_i$  y calculamos las volatilidades relativas respecto al componente clave pesado  $\alpha_{i,CP}$  (tabla 6.1).

De estos datos ya podemos deducir que la separación de los ligeros será neta, pero que al menos el nC<sub>5</sub> se distribuirá entre ambos productos al tener una volatilidad del mismo orden que el isopentano.

**Cuadro 6.1:** Equilibrio L-V a 7 bar y  $V/F = 0,5$ 

Componente	$K_i$	$\alpha_{i,CP}$
iC <sub>4</sub>	3,3821	2,0605
nC <sub>4</sub> CL	2,7917	1,7008
iC <sub>5</sub> CP	1,6414	1,0000
nC <sub>5</sub>	1,4234	0,8672
C <sub>6</sub>	0,7139	0,4349
C <sub>7</sub>	0,3770	0,2297
C <sub>8</sub>	0,1962	0,1195
C <sub>9</sub>	0,1043	0,0636

Una de las formas de hacer una estimación de las composiciones de los productos es utilizando la fórmula de Fenske (6.15), esto es, suponer que los productos son los mismos que se encontrarían en una operación a reflujo total que diera la misma distribución de los componentes clave [10].

Transformando la ecuación nos queda:

$$\ln \left( \frac{d_i}{b_i} \right) = N_{\min} \ln \alpha_{i,j} + \ln \left( \frac{d_j}{b_j} \right) \quad (6.29)$$

donde fijando, por ejemplo,  $j = CP$  como el clave pesado nos permite escribir  $I - 1$  ecuaciones cambiando  $i$  para el resto de componentes, usando la volatilidad relativa correspondiente.

Cuando  $i$  fuera el componente clave ligero se determinaría  $N_{\min}$ , pero no conocemos los caudales de los componentes clave en los productos, sino la especificación de su composición. No obstante podemos imponer que se obtengan esas composiciones en función de los caudales:

$$x_{D,CP} = \frac{d_{CP}}{\sum_{i=1}^I d_i} \quad (6.30)$$

$$x_{B,CL} = \frac{b_{CL}}{\sum_{i=1}^I b_i} \quad (6.31)$$

Por último, se debe cumplir el balance de materia para todos los componentes:

$$f_i = d_i + b_i \quad (6.32)$$

Así tenemos  $(I - 1) + 2 + I = 2I + 1$  ecuaciones para los  $2I + 1$  incógnitas:  $b_i$ ,  $d_i$  y  $N_{\min}$ .

Aplicándolo al ejemplo de la desbutanizadora tenemos, para las relaciones de Fenske:

$$\ln \left( \frac{d_{iC_4}}{b_{iC_4}} \right) = N_{\text{mín}} \ln \alpha_{iC_4, iC_5} + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right) = N_{\text{mín}} \ln(2,0605) + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right) \quad (6.33)$$

$$\ln \left( \frac{d_{nC_4}}{b_{nC_4}} \right) = N_{\text{mín}} \ln \alpha_{nC_4, iC_5} + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right) = N_{\text{mín}} \ln(1,7008) + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right)$$

$$\ln \left( \frac{d_{nC_5}}{b_{nC_5}} \right) = N_{\text{mín}} \ln \alpha_{nC_5, iC_5} + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right) = N_{\text{mín}} \ln(0,8672) + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right)$$

$$\ln \left( \frac{d_{C_6}}{b_{C_6}} \right) = N_{\text{mín}} \ln \alpha_{C_6, iC_5} + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right) = N_{\text{mín}} \ln(0,4349) + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right)$$

$$\ln \left( \frac{d_{C_7}}{b_{C_7}} \right) = N_{\text{mín}} \ln \alpha_{C_7, iC_5} + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right) = N_{\text{mín}} \ln(0,2297) + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right) \quad (6.34)$$

$$\ln \left( \frac{d_{C_8}}{b_{C_8}} \right) = N_{\text{mín}} \ln \alpha_{C_8, iC_5} + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right) = N_{\text{mín}} \ln(0,1195) + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right)$$

$$\ln \left( \frac{d_{C_9}}{b_{C_9}} \right) = N_{\text{mín}} \ln \alpha_{C_9, iC_5} + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right) = N_{\text{mín}} \ln(0,0636) + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right)$$

con las especificaciones:

$$x_{D, iC_5} = 0,03 = \frac{d_{iC_5}}{\sum_{i=1}^I d_i} \quad (6.35)$$

$$x_{B, nC_4} = 0,015 = \frac{b_{nC_4}}{\sum_i b_i}$$

y los balances:

$$12 = d_{iC_4} + b_{iC_4} \quad (6.36)$$

$$448 = d_{nC_4} + b_{nC_4}$$

$$36 = d_{iC_5} + b_{iC_5}$$

$$15 = d_{nC_5} + b_{nC_5}$$

$$23 = d_{C_6} + b_{C_6} \quad (6.37)$$

$$39,1 = d_{C_7} + b_{C_7}$$

$$272,2 = d_{C_8} + b_{C_8}$$

$$31 = d_{C_9} + b_{C_9}$$

podemos resolver un sistema cuyo resultado es:

$$\begin{aligned}
 d_{iC_4} &= 11,9701 & b_{iC_4} &= 0,0299 \\
 d_{nC_4} &= 441,9100 & b_{nC_4} &= 6,0900 \\
 d_{iC_5} &= 14,1091 & b_{iC_5} &= 21,8909 \\
 d_{nC_5} &= 2,3040 & b_{nC_5} &= 12,6960 \\
 d_{C_6} &= 0,0090 & b_{C_6} &= 22,9910 \\
 d_{C_7} &= 0,0001 & b_{C_7} &= 39,0999 \\
 d_{C_8} &= 0,0000 & b_{C_8} &= 272,2000 \\
 d_{C_9} &= 0,0000 & b_{C_9} &= 31,0000
 \end{aligned} \tag{6.38}$$

$$N_{\min} = 8,8944$$

Otra forma de resolver este sistema es hacer una hipótesis simplificadora —pero razonable— e iterar sobre los caudales. Así, podemos empezar suponiendo que los componentes no clave no se distribuyen. De esta forma tenemos un sistema lineal de 4 ecuaciones con 4 incógnitas:

$$\begin{cases}
 d_{iC_5} = 0,03(12 + d_{nC_4} + d_{iC_5}) \\
 b_{nC_4} = 0,015(31 + 272,2 + 39,1 + 23 + 15 + b_{iC_5} + b_{nC_4}) \\
 d_{nC_4} + b_{nC_4} = 448 \\
 d_{iC_5} + b_{iC_5} = 36
 \end{cases} \tag{6.39}$$

Resolviendo obtenemos:

$$\begin{aligned}
 d_{nC_4} &= 441,8742 \\
 d_{iC_5} &= 14,04373 \\
 b_{nC_4} &= 6,1258 \\
 b_{iC_5} &= 21,9627
 \end{aligned}$$

Con estos datos determinamos  $N_{\min}$  que nos servirá para determinar la distribución de componentes a reflujo total en este primer paso:

$$\ln \left( \frac{d_{nC_4}}{b_{nC_4}} \right) = N_{\min} \ln \alpha_{nC_4, iC_5} + \ln \left( \frac{d_{iC_5}}{b_{iC_5}} \right) \Rightarrow \ln \left( \frac{441,8742}{6,1258} \right) = N_{\min} \ln 1,7008 - 0,4476 \tag{6.40}$$

de donde:

$$N_{\min} = 8,8989$$

y la ecuación para el resto de componentes queda:

$$\frac{d_i}{b_i} = \exp(8,8989 \ln \alpha_{i,CP} - 0,4476) \tag{6.41}$$

Con esta expresión y el balance de entrada y salidas en la columna calculamos para cada componente no clave los caudales molares en los productos, y con ellos las composiciones de los clave en los productos (segunda columna en cuadro 6.2). En la primera iteración no se cumplen las especificaciones, aunque están muy próximas, por lo que volvemos a repetir el proceso empezando por el sistema 6.39 con los caudales molares de los componentes no clave de la primera iteración. Con esta segunda ya se consiguen las composiciones de los componentes clave especificadas.

**Cuadro 6.2:** Estimación de composiciones en los productos

Componente		inicial	1ª iteración	2ª iteración
		D	D	D
iC <sub>4</sub>		12	11,9699	11,9701
nC <sub>4</sub>	CL	441,8742	441,8742	441,9098
iC <sub>5</sub>	CP	14,0373	14,0373	14,1085
nC <sub>5</sub>		0	2,2865	2,3039
C <sub>6</sub>		0	0,0089	0,0090
C <sub>7</sub>		0	0,0001	0,0001
C <sub>8</sub>		0	0,0000	0,0000
C <sub>9</sub>		0	0,0000	0,0000
Total		467,9115	470,1769	470,3013
		B	B	B
iC <sub>4</sub>		0	0,0301	0,0299
nC <sub>4</sub>	CL	6,1258	6,1258	6,0902
iC <sub>5</sub>	CP	21,9627	21,9627	21,8915
nC <sub>5</sub>		15	12,7135	12,6961
C <sub>6</sub>		23	22,9911	22,9910
C <sub>7</sub>		39,1	39,0999	39,0999
C <sub>8</sub>		272,2	272,2000	272,2000
C <sub>9</sub>		31	31,0000	31,0000
Total		408,3885	406,1231	405,9987
$x_{D,CP}$			0,0299	0,0300
$x_{B,CL}$			0,0151	0,0150

## 2. Presión de la columna

Para una corriente de cabeza con caudales molares de los primeros componentes:

$$[12;442;14;2,3]$$

se calcula la presión de burbuja  $P_{D,b}$  del destilado a 50°C. Si  $P_{D,b} < 1,5$  MPa se usa un condensador total. El resultado de especificar en un módulo HEATER —básicamente, cálculo de equilibrio para una composición y condiciones—,  $T = 50^\circ \text{C}$  y  $V/F = 0$  es:

$$P_{D,b} = 4,93 \text{ bar} \simeq 5 \text{ bar} < 1,5 \text{ MPa}$$

por lo que fijaremos en 5 bar la presión de la columna y se utilizará un condensador total.

Para calcular la temperatura en el hervidor supondremos unas pérdidas de carga de 10 kPa en el hervidor y 35 kPa en la columna, por lo que calcularemos la temperatura de burbuja  $T_{B,b}$  a 5,45 bar con el mismo modelo HEATER para una corriente con los caudales molares [0;6;22;12,7;23;39,1;272,2;31]. El resultado es:

$$T_{B,b} = 170^\circ \text{C}$$

Temperatura a la cual no cabe esperar ningún tipo de degradación de los componentes.

### 3. Prediseño con un método aproximado

El siguiente paso es utilizar el método de Fenske-Underwood-Gilliland para tener una estimación inicial de la columna antes de pasar a la simulación con el modelo riguroso.

En ASPEN PLUS el módulo DSTWU implementa ese método con la modificación de Winn, y su uso evita los tediosos cálculos manuales. Las especificaciones para el módulo son:

- a) Fracción de los componentes clave alimentados que salen en el destilado. Según nuestra estimación:

$$\frac{d_{nC_4}}{f_{nC_4}} = \frac{442}{448} = 0,987$$

$$\frac{d_{iC_5}}{f_{iC_5}} = \frac{14}{36} = 0,389$$

- b) Presiones en cabeza y en fondo:

- $P_D = 5$  bar
- $P_B = 5,45$  bar

- c) Tipo de condensador: total.

- d) Especificación para la correlación de Gilliland: reflujo igual a 1,3 veces el reflujo mínimo. Esto se indica introduciendo el factor de escala con signo negativo.

Las pantallas de introducción de datos y la de resultados en el simulador se muestran en las figuras 6.3 y 6.4. Los resultados más importantes se resumen en los cuadros 6.3 y 6.4.

**Cuadro 6.3:** Resultados del prediseño de la columna

Relación de reflujo mínima	0,51
Relación de reflujo	0,66
Número mínimo de etapas	7,34
Número de etapas	16,14
Etapas de alimentación	4,36

Estos serán los valores con los que iniciemos el cálculo riguroso.

### 4. Cálculo riguroso de la columna

Con los datos del prediseño iniciamos el cálculo riguroso de la columna, que en ASPEN PLUS se hace con el modelo RADFRAC. El proceso, una vez conseguida una solución —lo que en este caso es fácil— consiste en ir optimizándolo para conseguir la especificación pedida reduciendo en lo posible el reflujo y el número de platos.

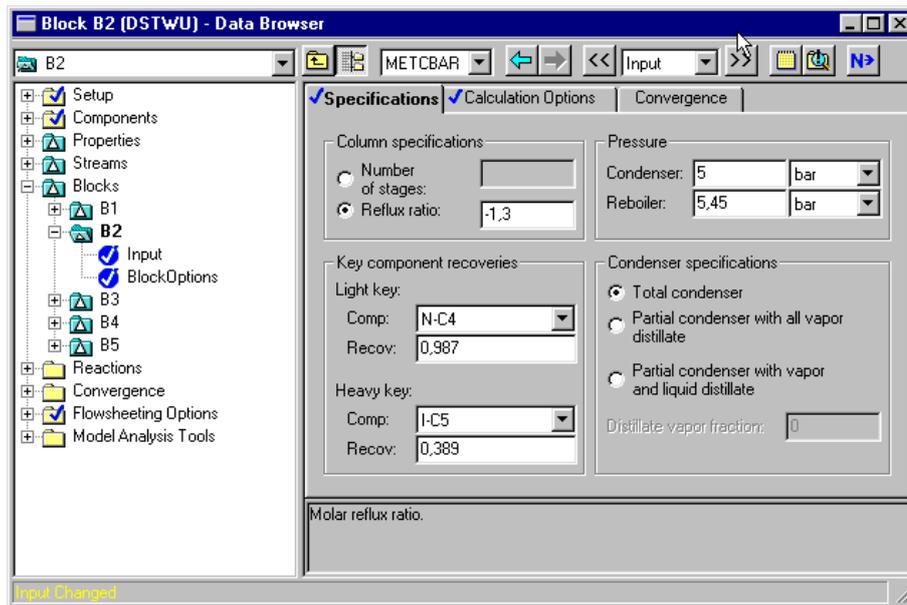


Figura 6.3: Prediseño con métodos aproximados

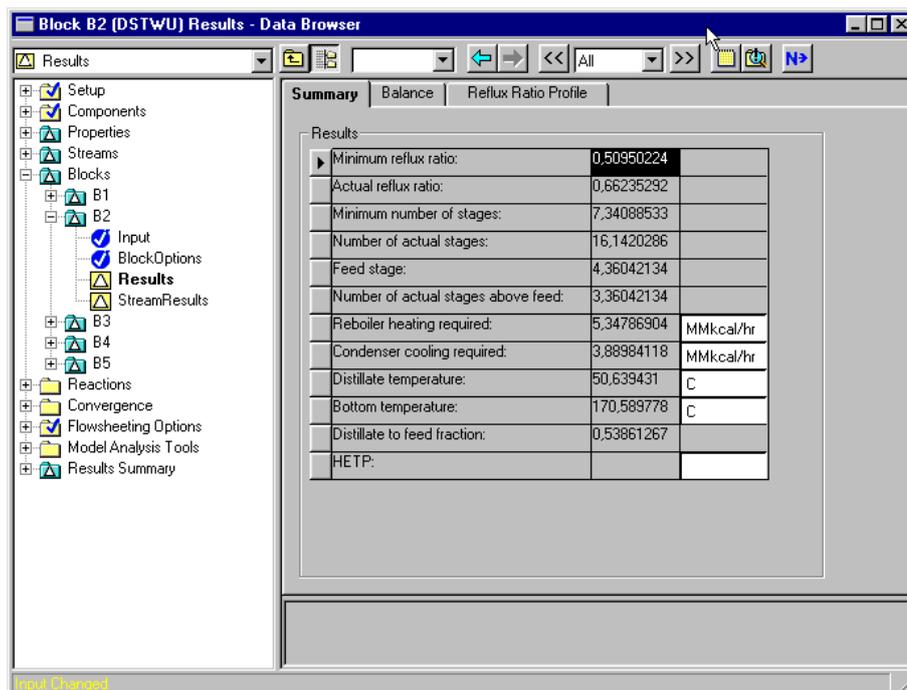


Figura 6.4: Prediseño con métodos aproximados

Las variables con las que podemos operar son, además de las dos anteriores, el plato de alimentación y el caudal del destilado —en realidad se pueden dar otras combinaciones equivalentes. Tras comprobar el cumplimiento de la especificación, la principal herramienta de análisis es el

**Cuadro 6.4:** Productos calculados con el prediseño

Componente		D	B
iC <sub>4</sub>		11,97	0,03
nC <sub>4</sub>	CL	442,18	5,82
iC <sub>5</sub>	CP	14,00	22,00
nC <sub>5</sub>		3,83	11,17
C <sub>6</sub>			23
C <sub>7</sub>			39,1
C <sub>8</sub>			272,2
C <sub>9</sub>			31
Total		471,98	404,32

conjunto de perfiles de concentraciones en la columna.

El desarrollo de este cálculo se hará directamente sobre el simulador, tras presentar las características de los perfiles de concentraciones que sirven para analizar los resultados.

## 6.4. Métodos de cálculo rigurosos para destilación multicomponente

La descripción de los métodos numéricos que permiten resolver las ecuaciones planteadas para una columna de destilación podrían ser merecedores de un curso completo y no serán descritos aquí. Tan sólo destacaremos que los que más se emplean son métodos de simulación, en los que fijamos el equipo, la alimentación y las condiciones de operación y las vamos variando hasta que conseguimos las especificaciones. En el siguiente apartado se considerará como se utiliza un simulador de procesos para calcular una columna.

Quizá los métodos más usados y robustos sean los de Boston y Russell («*inside-out*»), poco intuitivos, pero con buenas características numéricas. En el cuadro 6.5 y la figura 6.5 se recogen una clasificación de los métodos y posibles criterios para su selección.

Method	Source	Best applications	Range of specifications
Boiling point	Wang and Henke (24) Holland (8)	Narrow-boiling systems Ideal or nearly ideal systems Best if few feeds and sidedraws, superfractionators, isostrippers	Product rates and reflux; or two of condenser duty, reboiler duty, reflux ratio, and boilup
Sum rates	Sujata (35) McNeese (36) Burningham and Otto (34)	Absorbers and strippers, especially the widest-boiling systems Steam strippers	All side products flows and duties must be specified
2N Newton	Tomich (32) Holland (8)	Narrow- or middle-boiling systems Nearly ideal, many trays a problem Debutanizers, demethanizers	Two of condenser duty, reboiler duty, reflux, and boilup plus all side product flows, one purity allowed
Global Newton	Naphtali and Sandholm (42) Holland (8)	High number of trays, few components All type mixtures including nonideal Requires good starting values Chemical and reactive systems	Two of condenser duty, reboiler duty, reflux, and boilup plus all side product flows, one purity allowed
Global Newton	Goldstein and Stanfield (45)	Few trays and many components, mildly nonideal to nonideal Refinery columns	Variety but may allow only one purity
Global Newton	Ishii and Otto (47)	Ideal to nonideal systems Has been applied to amine systems	Variety but may allow only one purity
Relaxation	Rose, Sweeny, and Schrodtt (60)	Wide range of difficult to solve columns	
Relaxation	Ketchum (64) Drew and Franks (65)	Nonideal and reactive systems	Same as Naphtali-Sandholm
Inside-out	Boston (70)	Wide variety of boiling-point ranges, columns and specifications Ideal to nonideal systems Superfractionators, petrochemical, chemical columns	Wide variety, multiple purity, allows for broad mix including least squares solution when overspecified
Inside-out	Russell (72)	Wide variety of boiling-point ranges, columns, and specifications Ideal to nonideal systems Refinery columns, complex columns	Wide variety, multiple purity must have balance between number of specifications and variables
Nonequilibrium	Krishnamurthy and Taylor (88, 89)	Mass-transfer-inhibited systems, replacement for use of efficiencies Highly nonideal and reactive systems	Same as Naphtali-Sandholm

Cuadro 6.5: Métodos de cálculo de destilación

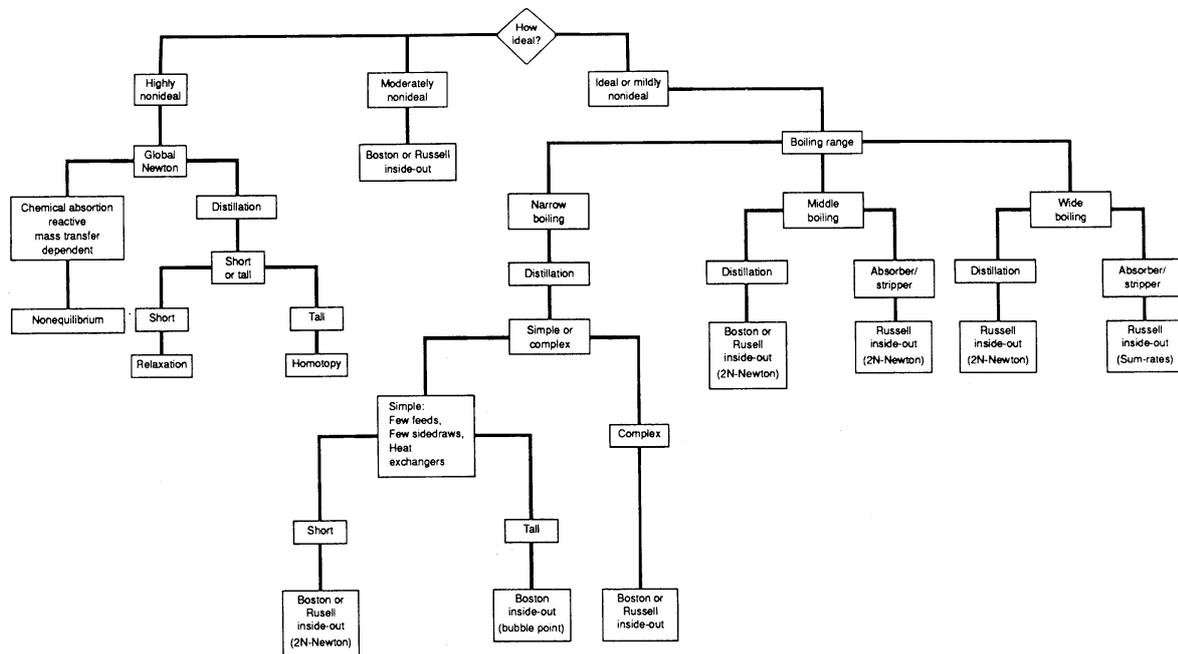


Figura 6.5: Selección de métodos de cálculo de destilación

#### 6.4.1. Interpretación de resultados de simulación

En el cálculo de columnas de destilación multicomponente es importante disponer de un medio que nos permita diagnosticar el resultado de nuestros diseños. En destilación binaria, el gráfico de McCabe-Thiele nos daba una indicación visual que nos permitía ajustar los parámetros para conseguir y optimizar el diseño. Este papel le corresponderá a los perfiles de propiedades a lo largo de los platos, en especial las composiciones.

Examinemos distintos casos de perfiles de composiciones para la destilación binaria (figura 6.6):

- Éste es el caso típico de un buen perfil. Se consiguen las especificaciones de ambos productos, sin zonas de invarianza y sin un reflujo excesivo.
- Reflujo insuficiente. Se detecta un pinzamiento en la zona de alimentación, manifestado en el perfil por la constancia de composición. La causa es falta de reflujo. No se consiguen las especificaciones de los productos.
- Reflujo muy alto. Este es el caso opuesto, el reflujo es tan alto que la separación se consigue en muy pocas etapas. Se sobrepasa la especificación. Es necesario optimizar el diseño.
- Alimentación mal situada. Observamos que por debajo de la alimentación se produce una separación normal, pero por encima tenemos una zona de invarianza. Hay que elevar el plato de alimentación para corregir esa zona en la que la columna no trabaja.

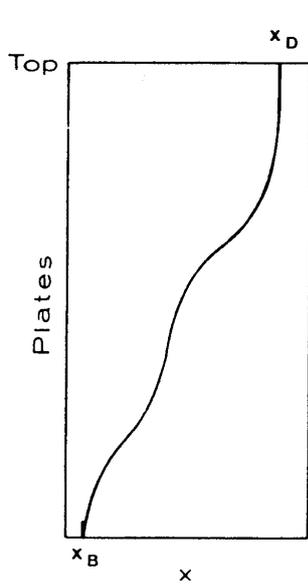
- e) Balance de materia mal planteado. Si hemos especificado un caudal de destilado mayor que el caudal de componente ligero en la alimentación, necesariamente sacaremos la diferencia como componente pesado y no conseguiremos la pureza deseada ni en cabeza ni en fondo: en un extremo será mejor y en otro menor que la especificada. El resto de parámetros es correcto y el perfil bueno, pero estamos fijando un caudal incompatible con la especificación.
- f) Pocos platos. Cuando todo lo demás está bien —reflujo, plato de alimentación y balance— si no se consigue la especificación es porque tenemos pocas etapas.

Naturalmente, estas formas aparecen combinadas y no siempre es tan fácil identificarlas en el caso binario. Cuando la destilación es multicomponente, todo se complica aún más. Inicialmente, los casos de la destilación binaria se pueden encontrar más o menos desdibujados para los componentes clave, particularmente cuando son *adyacentes*, esto es, no hay componentes de volatilidad intermedia entre ambos. Un ejemplo es el de la figura 6.7.

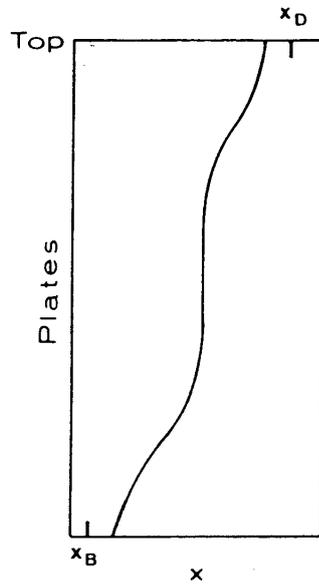
La presencia de un componente no clave de volatilidad intermedia da lugar a zonas en la columna donde se acumula y aumenta su concentración (fig 6.8). Los diagramas de líneas de destilación muestran con claridad este hecho.

En las figuras 6.9 y 6.10 se presentan los perfiles de una despropanizadora. Los componentes clave son  $C_3$  el ligero y  $C_4$  el pesado. Se observa que:

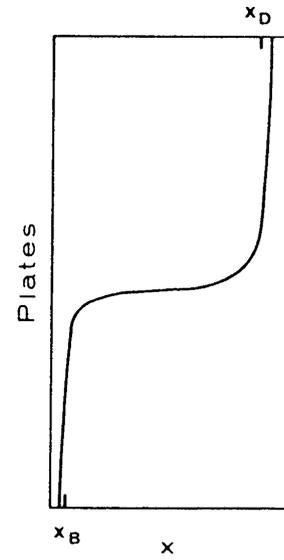
- La concentración de los componentes pesados  $C_5$  y  $C_6$  cae rápidamente en la parte superior de la columna.
- Lo mismo ocurre para los ligeros  $C_1$  y  $C_2$  en la parte inferior.
- En la sección de agotamiento de la columna los pesados mantienen casi constante la concentración hasta llegar al final donde aumenta. En una primera aproximación podríamos interpretar que los componentes clave se separan entre ellos en la zona cercana a la alimentación mientras que el extremo se dedica al fraccionamiento entre los componentes pesados y los clave. En la sección de rectificación ocurre algo similar entre los clave y los ligeros.
- Hay un máximo de concentración para el componente clave pesado en la sección de agotamiento. Esto es necesario porque en las etapas del fondo se produce el fraccionamiento entre los pesados y el clave, tendiendo a enriquecerse en los pesados según nos aproximamos al fondo de la columna. Si el clave pesado tiene que salir con una concentración en el producto y fraccionarse respecto a los pesados, debe aumentar antes su concentración. Lo mismo pasa para los ligeros en la sección de rectificación.
- En la zona de agotamiento los ligeros disminuyen su concentración rápidamente. Este fraccionamiento se hace contra los más pesados, por lo que hay una tendencia de los ligeros y los clave a aumentar su concentración tras la alimentación. Por eso hay un máximo del  $C_3$  cerca de la alimentación. El dual se da en la sección de rectificación.



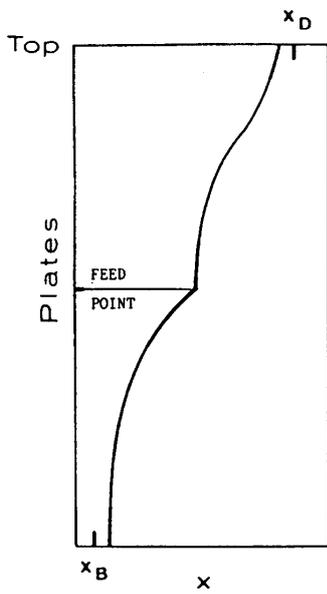
(a) Bien diseñada



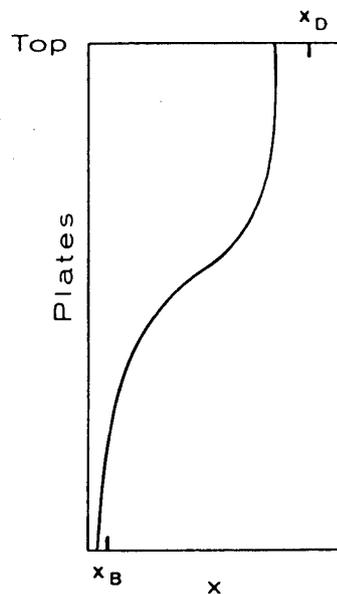
(b) Reflujo insuficiente



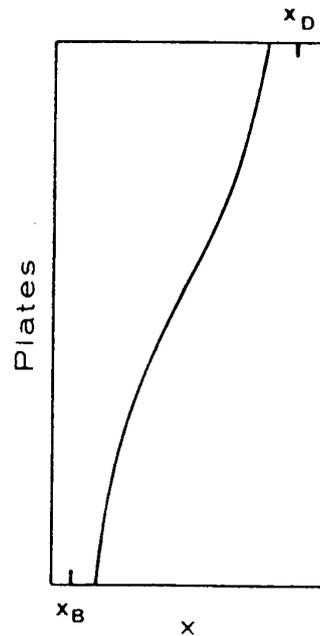
(c) Reflujo muy alto



(d) Plato de alimentación mal situado



(e) Balance de materia mal planteado



(f) Pocos platos

**Figura 6.6:** Perfiles de concentraciones

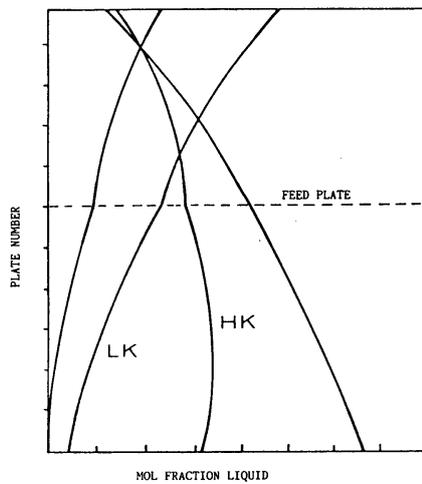


Figura 6.7: Componentes clave adyacentes (sin intermedios)

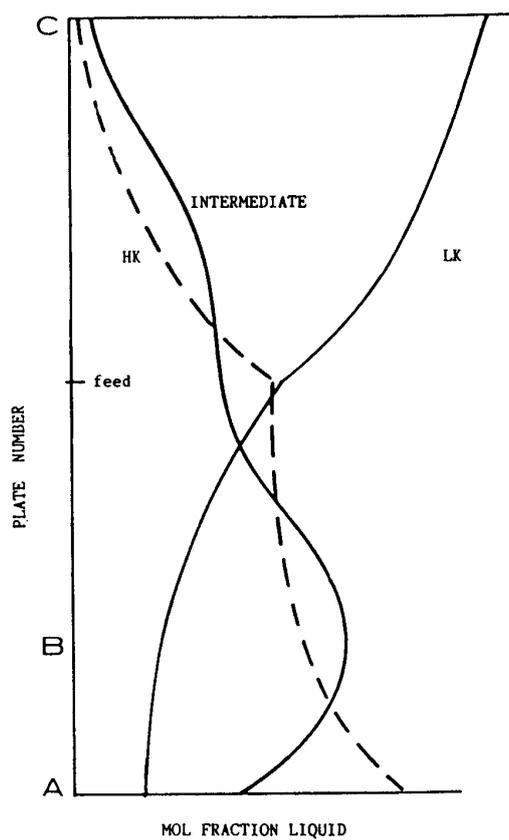


Figura 6.8: Componentes clave no adyacentes (con un componente intermedio)

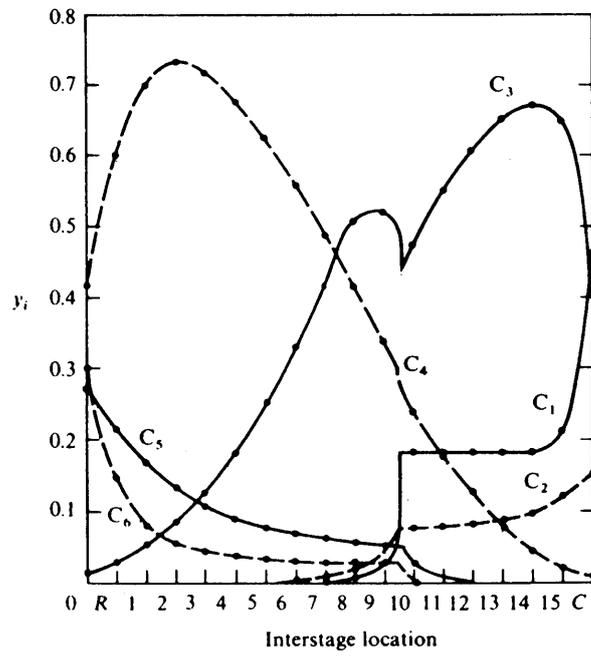


Figura 6.9: Composición del vapor en una despropanizadora

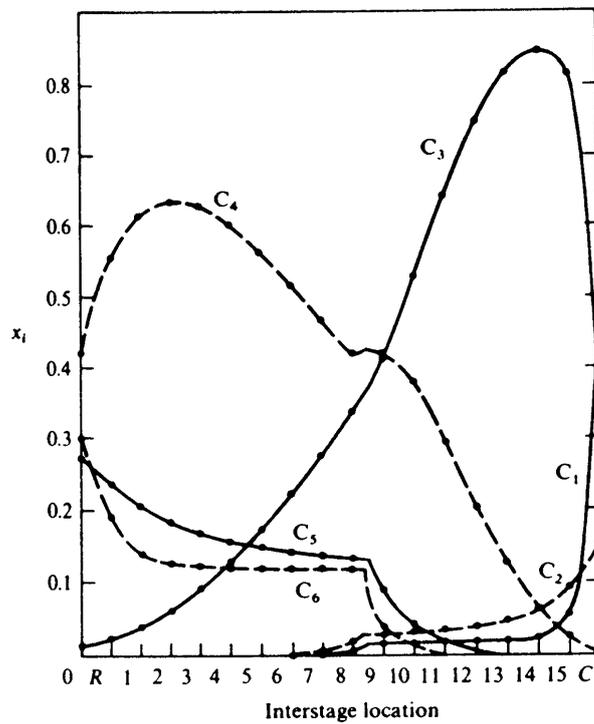


Figura 6.10: Composición del líquido en una despropanizadora

### 6.4.2. Cálculo riguroso con simulador

Se expondrá una secuencia de cálculo típica con un ejercicio.

## Ejercicio 6.2

Realizar el cálculo riguroso de la columna del ejercicio 6.1 con el simulador.

### Solución

En primer lugar fijamos los parámetros de diseño del método riguroso según lo obtenido del método de prediseño. En ASPEN PLUS el tipo de bloque es RADFRAC. Las figuras 6.11, 6.12 y 6.13 muestran las pantallas de introducción de datos

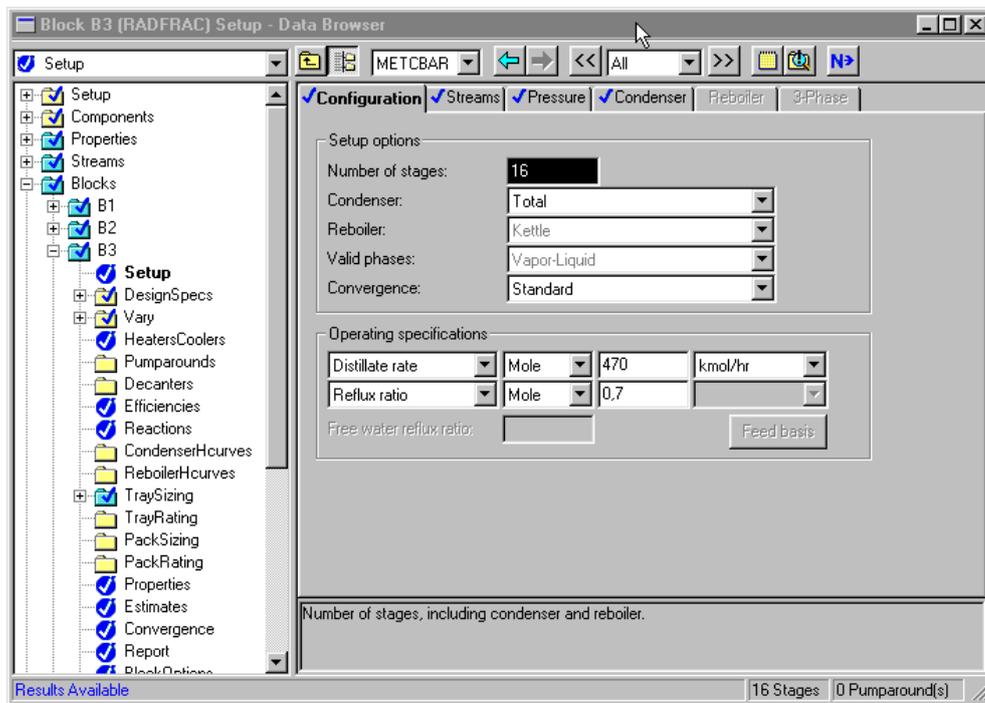


Figura 6.11: Datos de columna

Tras ejecutar el cálculo los resultados para los productos son los que aparecen en la figura 6.14 donde se observa que el destilado consigue la especificación pero el fondo no. Para estudiar el problema representamos los perfiles de concentraciones en las figuras 6.15, 6.16 y 6.17, de los que parece deducirse que el plato de alimentación está muy alto.

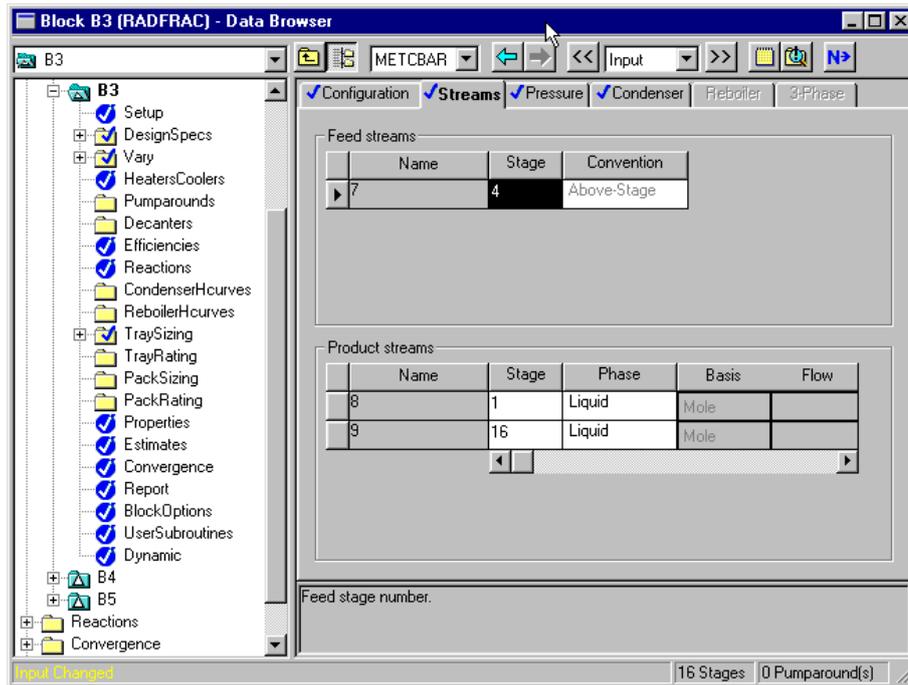


Figura 6.12: Datos de columna

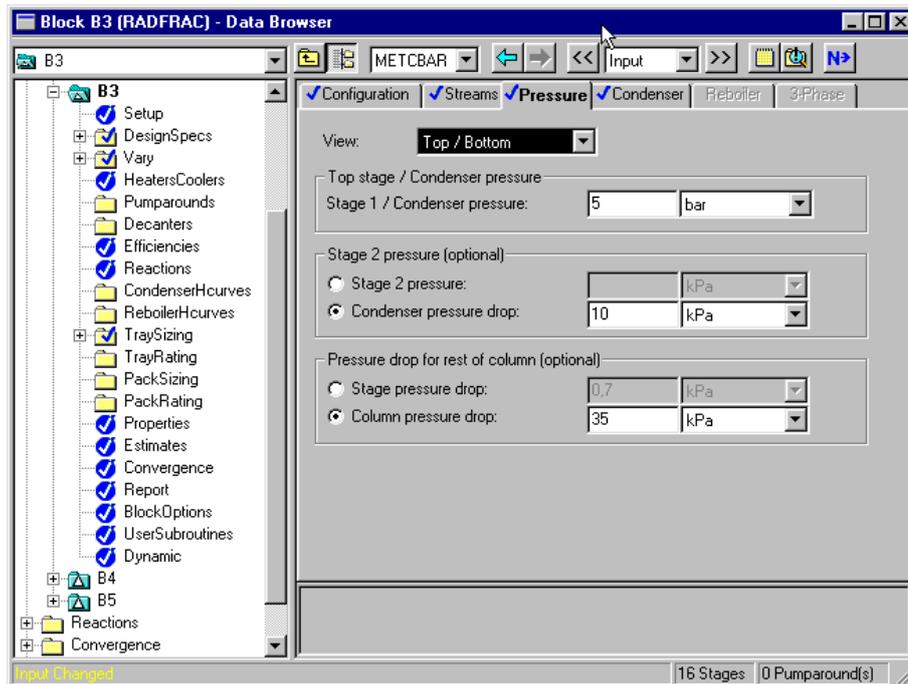


Figura 6.13: Datos de columna

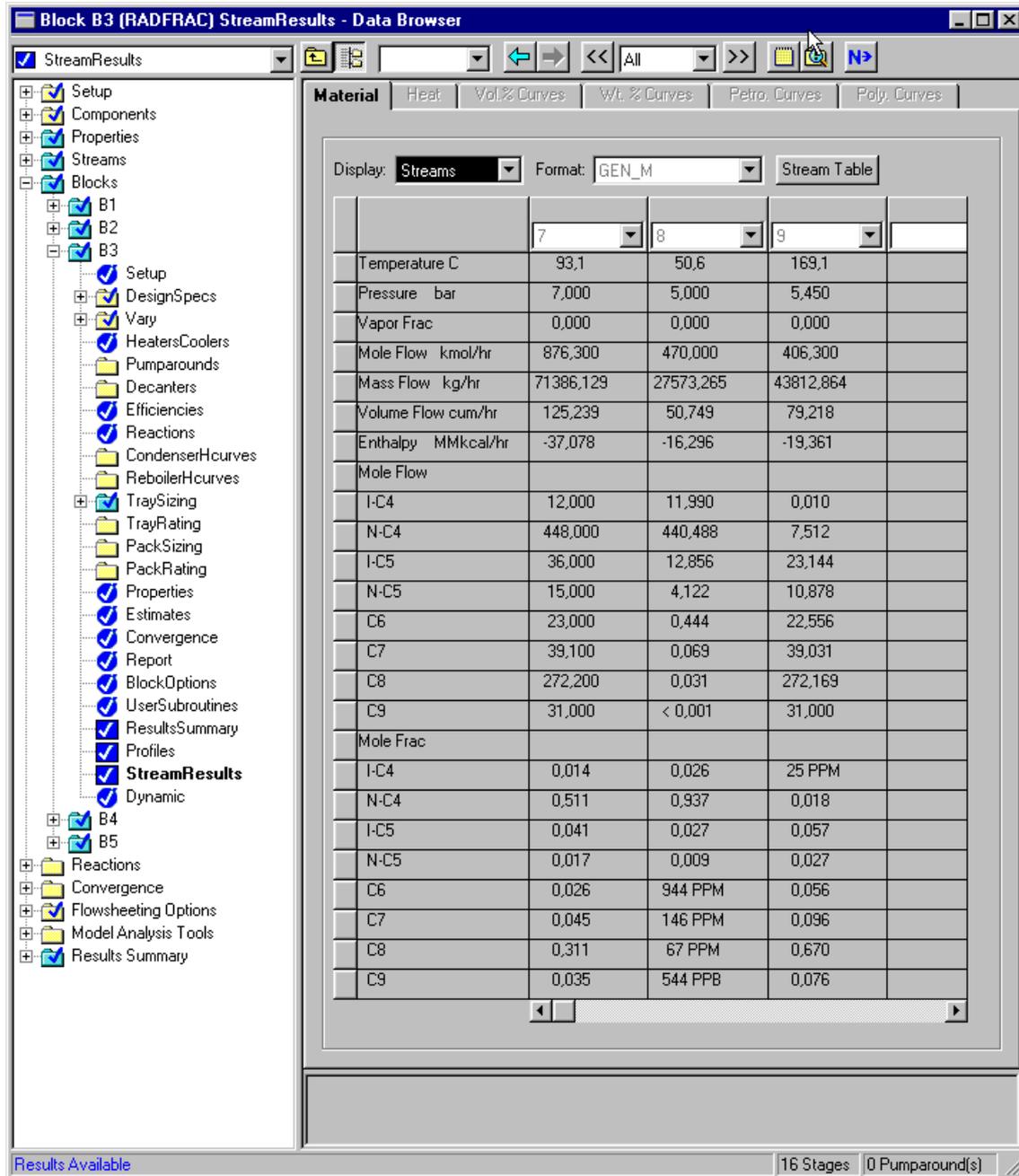


Figura 6.14: Resultados del cálculo de la columna

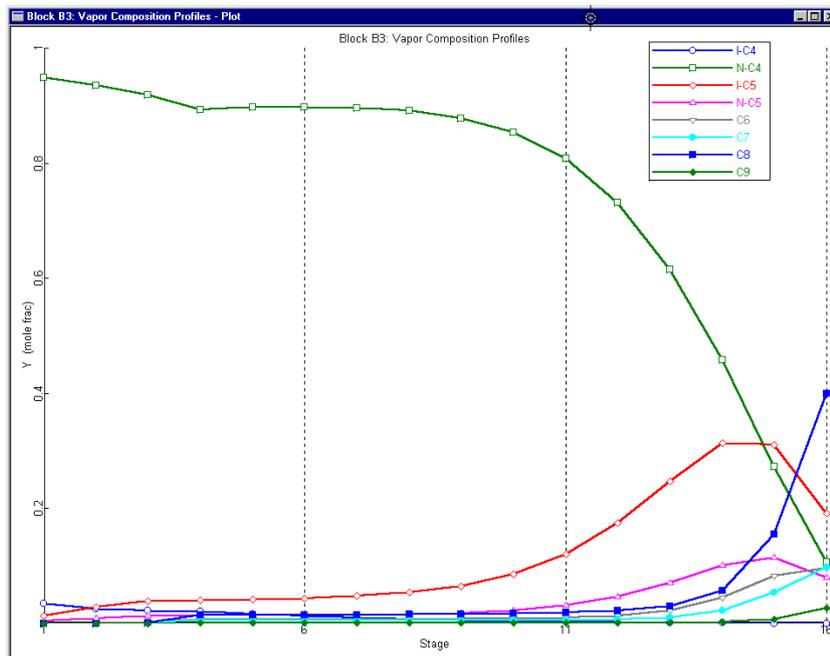


Figura 6.15: Resultados del cálculo de la de columna

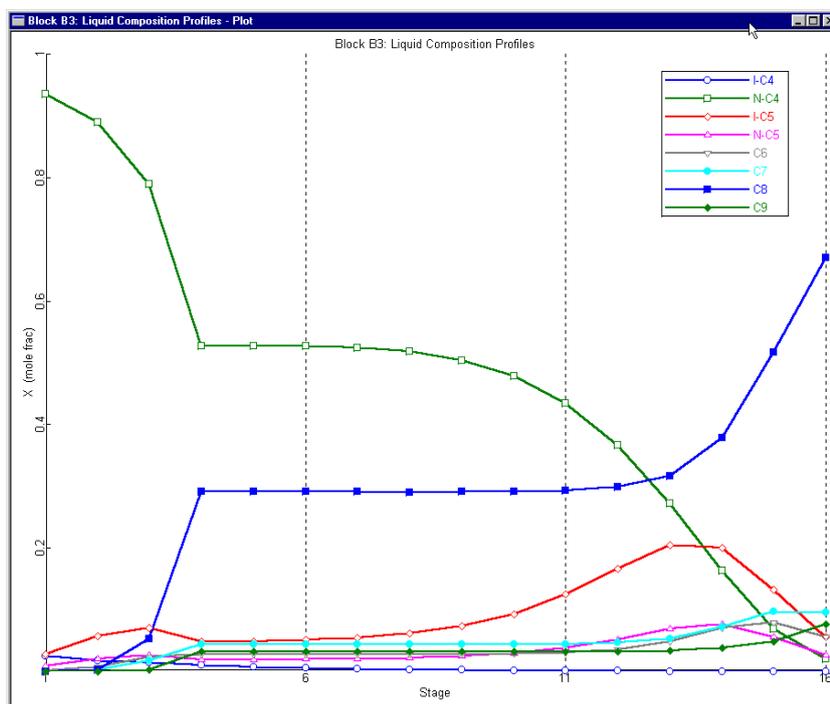
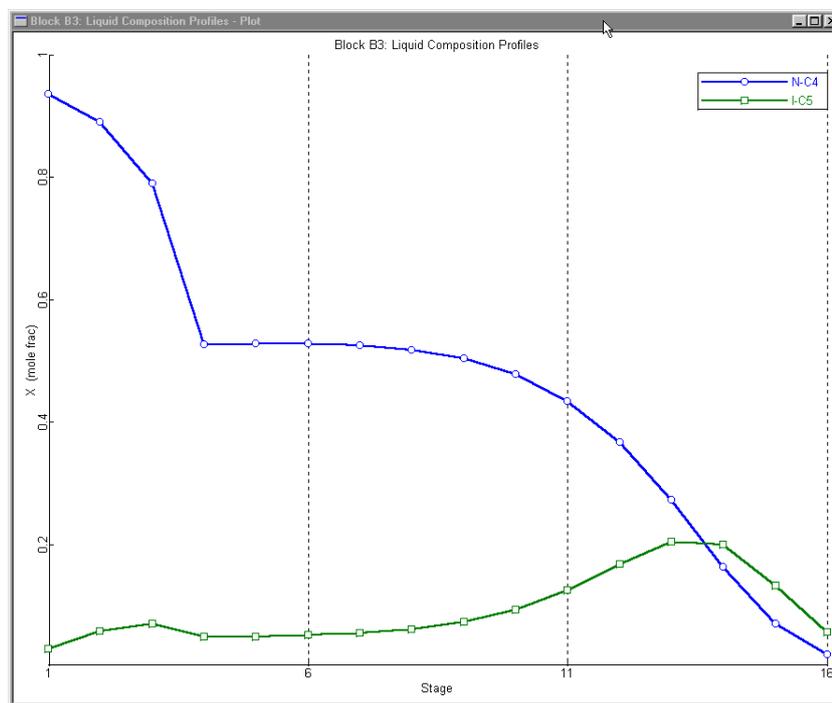


Figura 6.16: Resultados del cálculo de la de columna



**Figura 6.17:** Resultados del cálculo de la de columna

Tras mover el plato de alimentación dos etapas hacia el fondo (fig 6.18) se consigue que el producto de fondo cumpla la especificación (figuras 6.19 y 6.20).

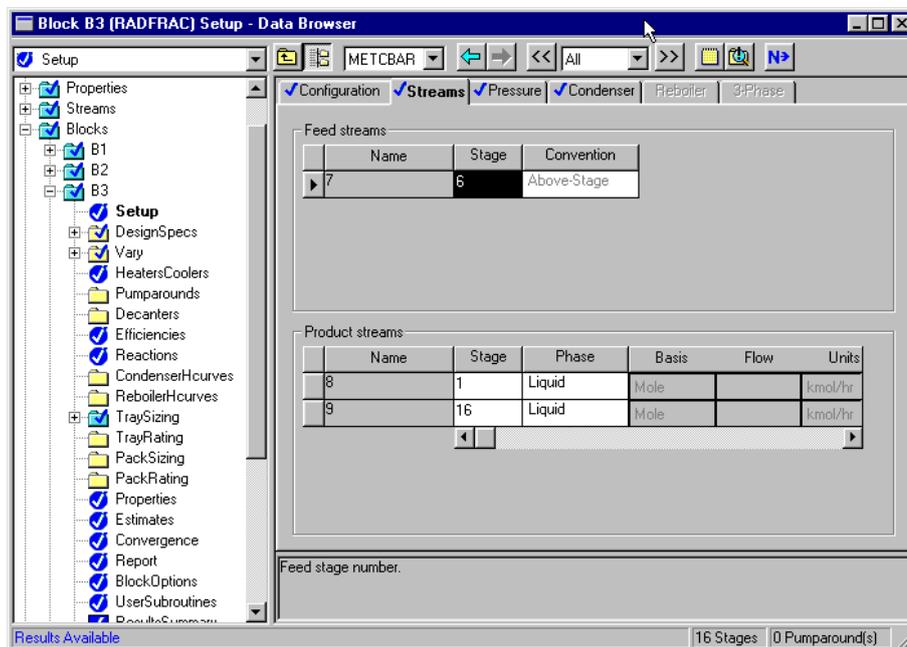


Figura 6.18: Cambio de la etapa de alimentación

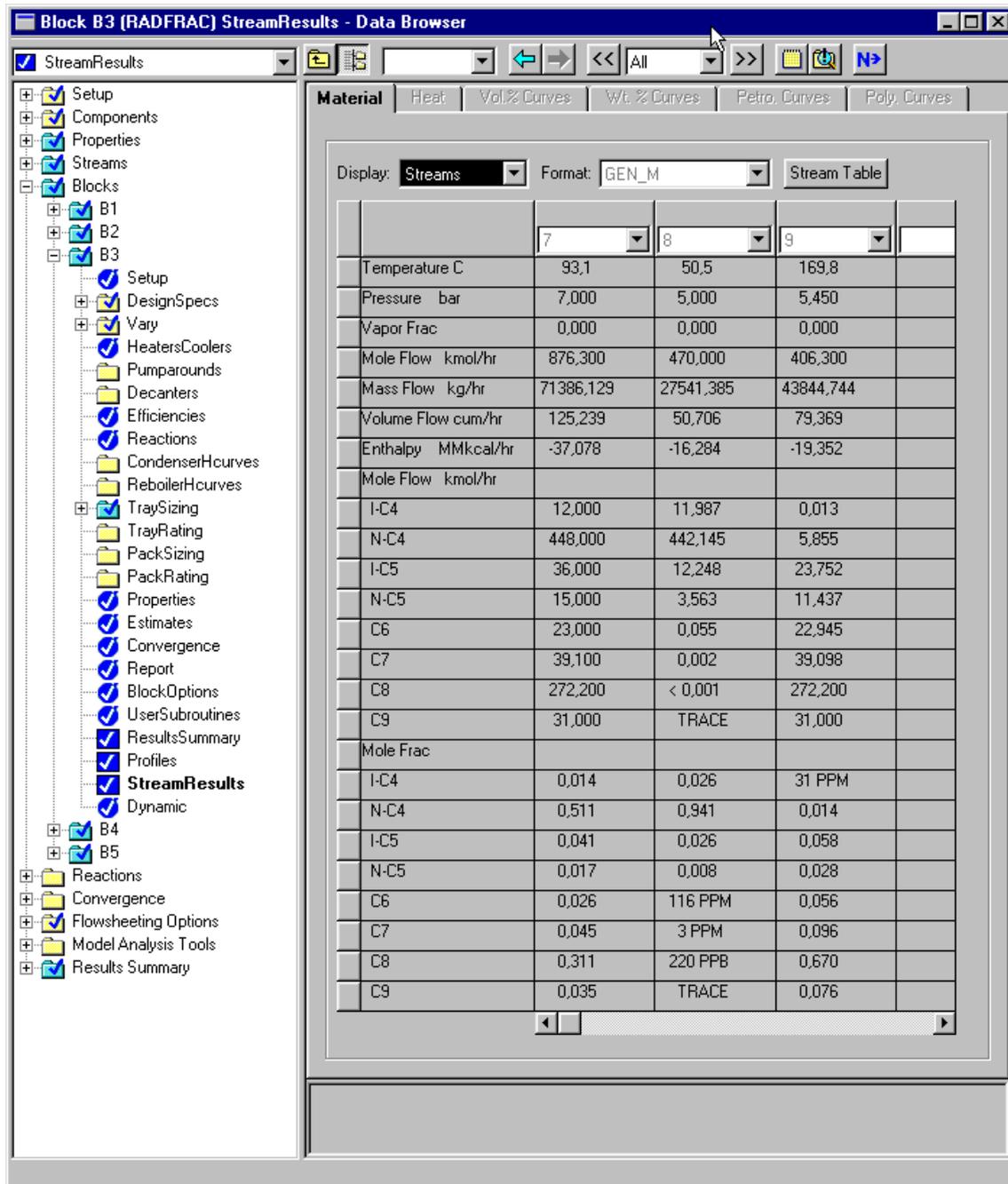


Figura 6.19: Resultados con alimentación en etapa 6

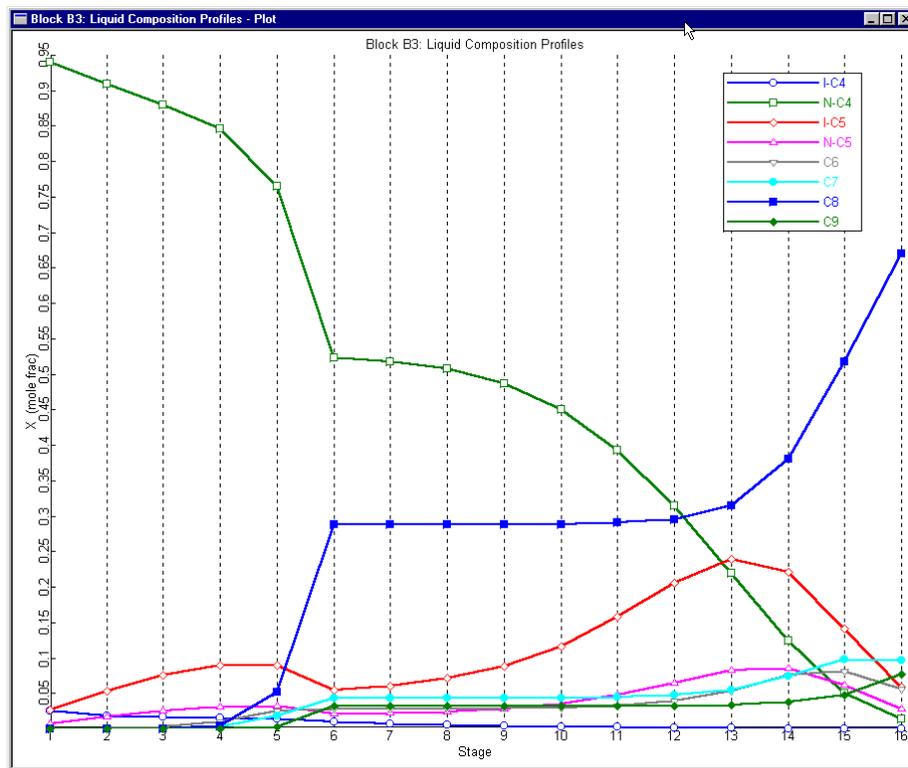


Figura 6.20: Perfiles con alimentación en etapa 6

Antes de pasar a optimizar el diseño, establecemos una evolución más precisa de la pérdida de carga distinguiendo la del condensador y haciendo la de la columna función del número de etapas (figura 6.21). El resultado, que se muestra en la figura 6.22 sigue cumpliendo las especificaciones.

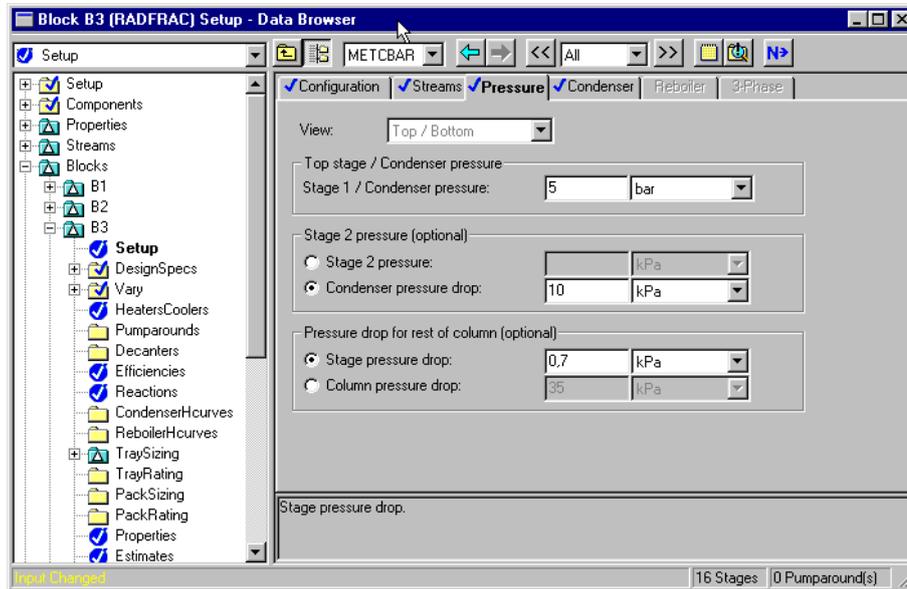


Figura 6.21: Pérdida de carga por etapa y en condensador

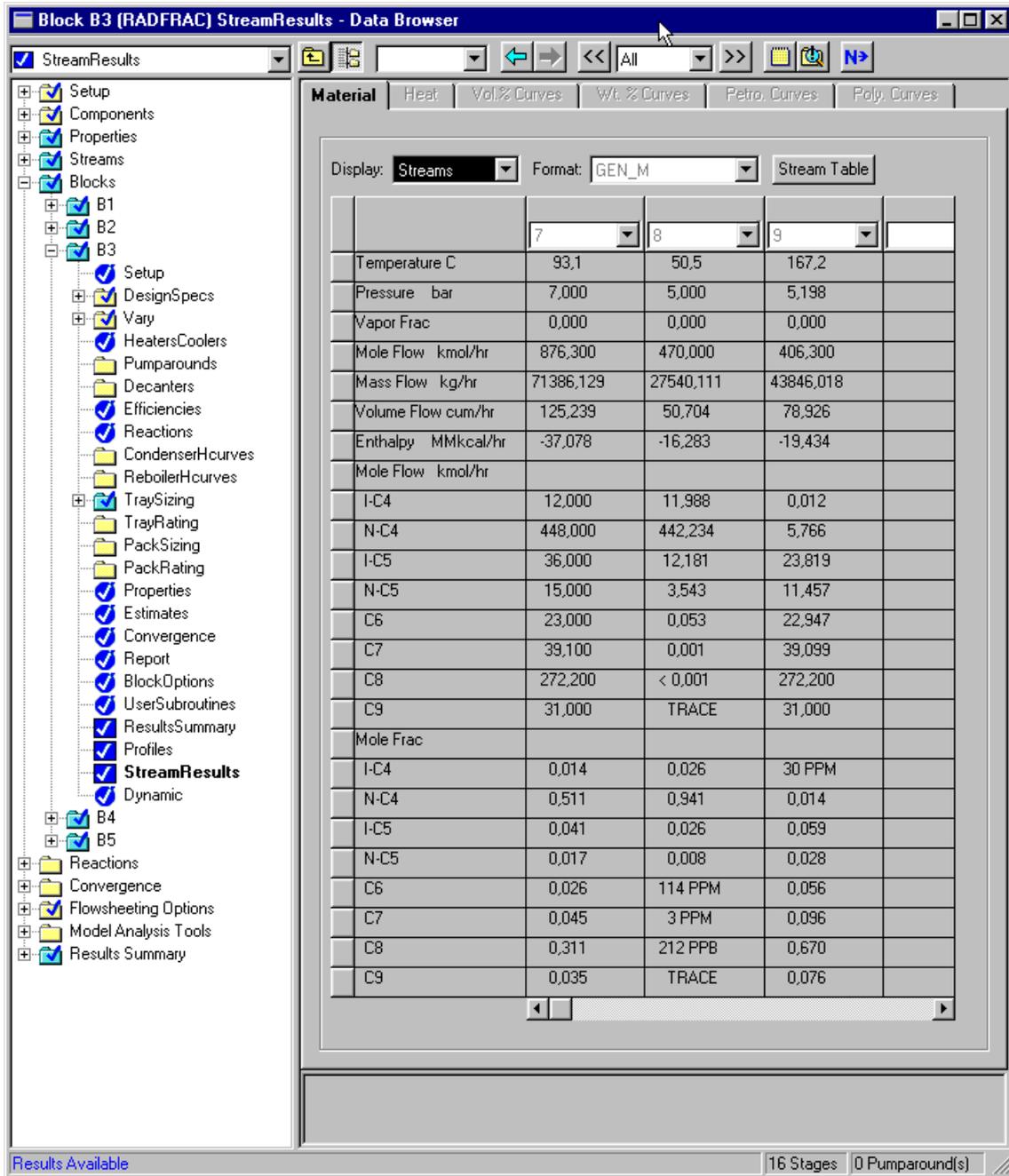


Figura 6.22: Resultados tras ajuste de pérdida de carga

Como de los perfiles podría deducirse que aún debemos bajar más la alimentación lo hacemos en dos posiciones (figura 6.23). Frente a lo esperado, ahora el producto de fondo no cumple la especificación (figuras 6.24 y 6.25) y tras intentar otras posiciones para el plato de alimentación la del paso anterior sigue siendo la mejor.

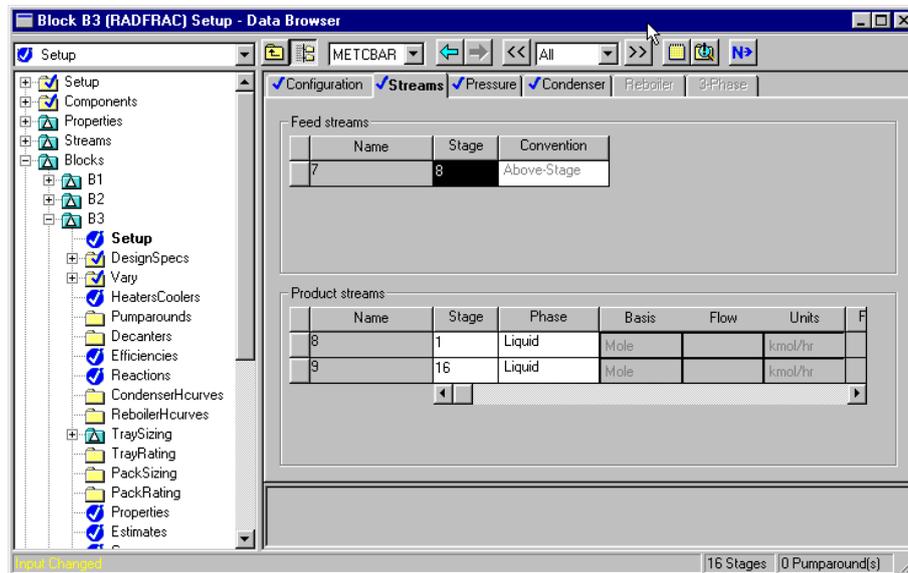


Figura 6.23: Nuevo cambio de la etapa de alimentación

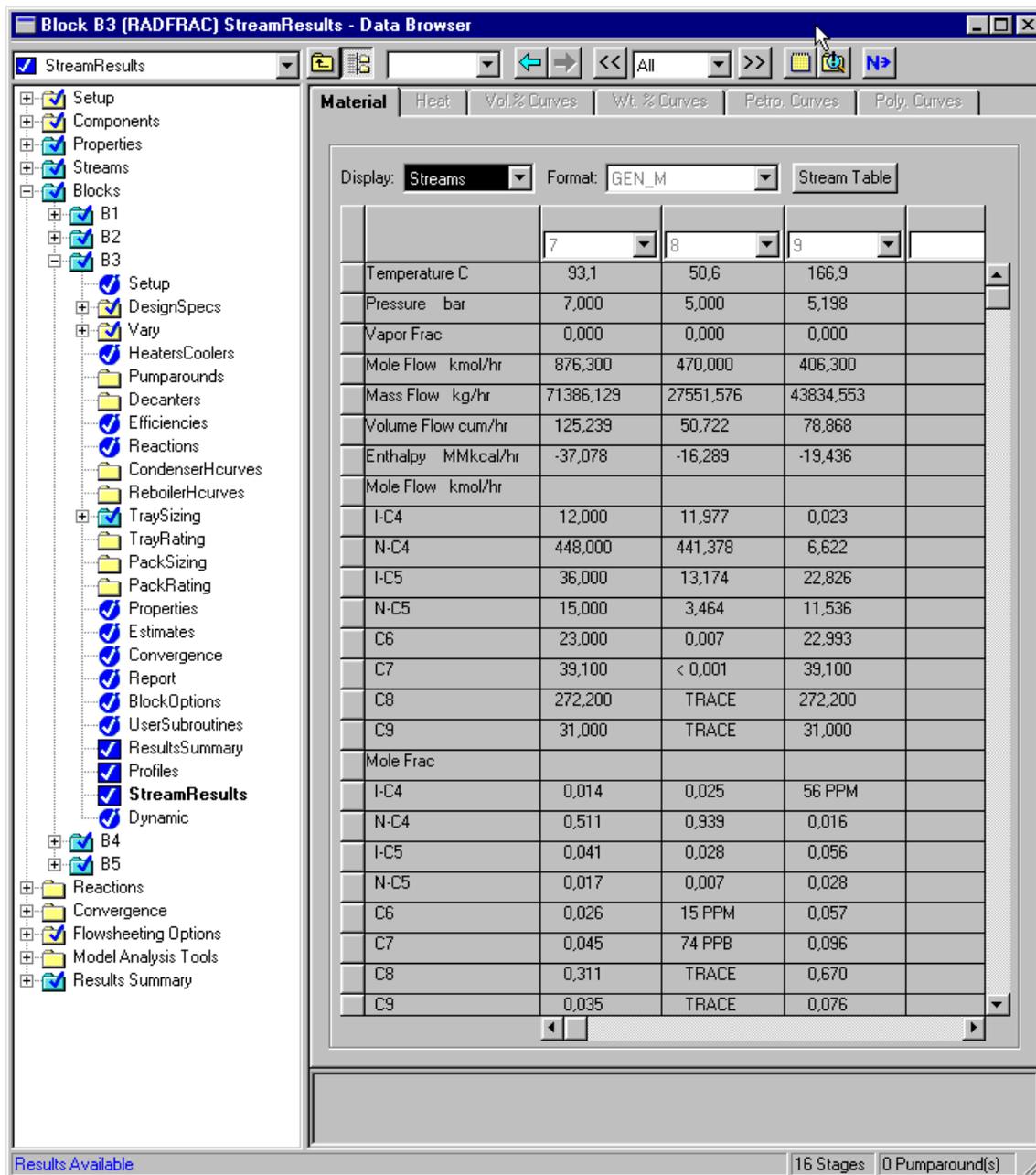


Figura 6.24: Resultados con alimentación en etapa 8

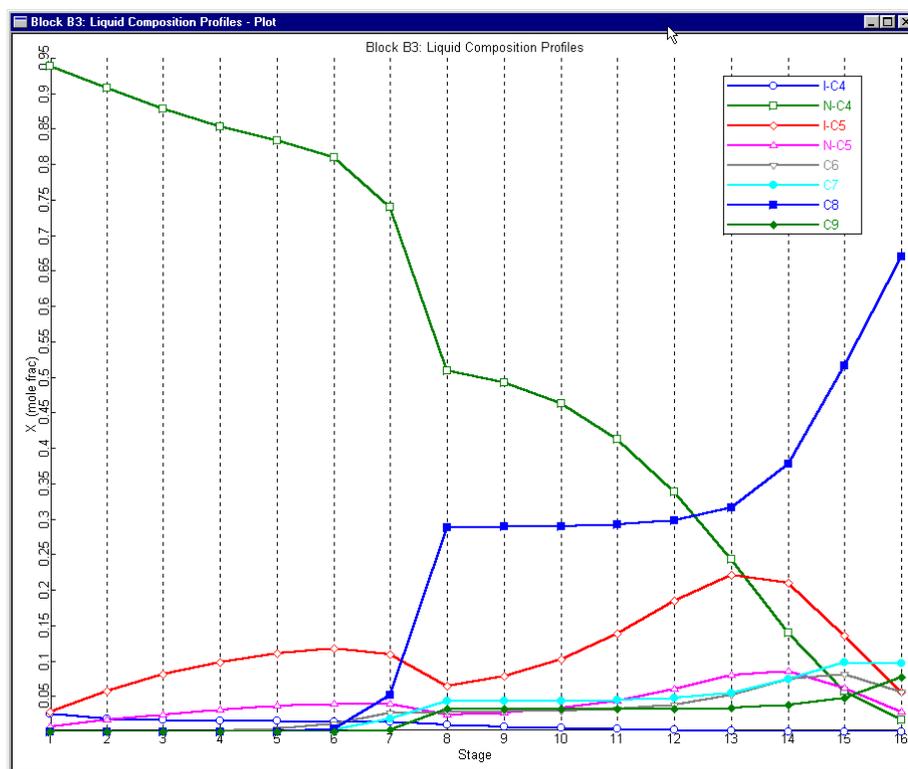
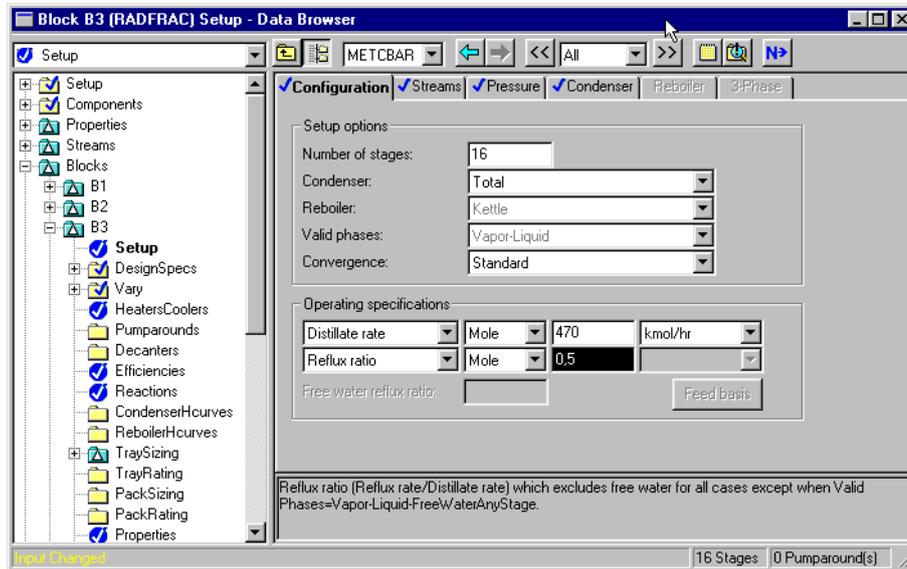


Figura 6.25: Perfiles con alimentación en etapa 8

El siguiente intento de optimización es la relación de reflujo. Intentamos en primer lugar una próxima al mínimo estimado por el método de prediseño (figura 6.26) que no cumple la especificación para el destilado (figura 6.27).



**Figura 6.26:** Cambio de relación de reflujo

La variación de la relación de reflujo conduce al valor de la figura 6.28 cuyos resultados ajustan al límite la especificación del producto de fondo, quedando aún margen para el destilado (figura 6.29).

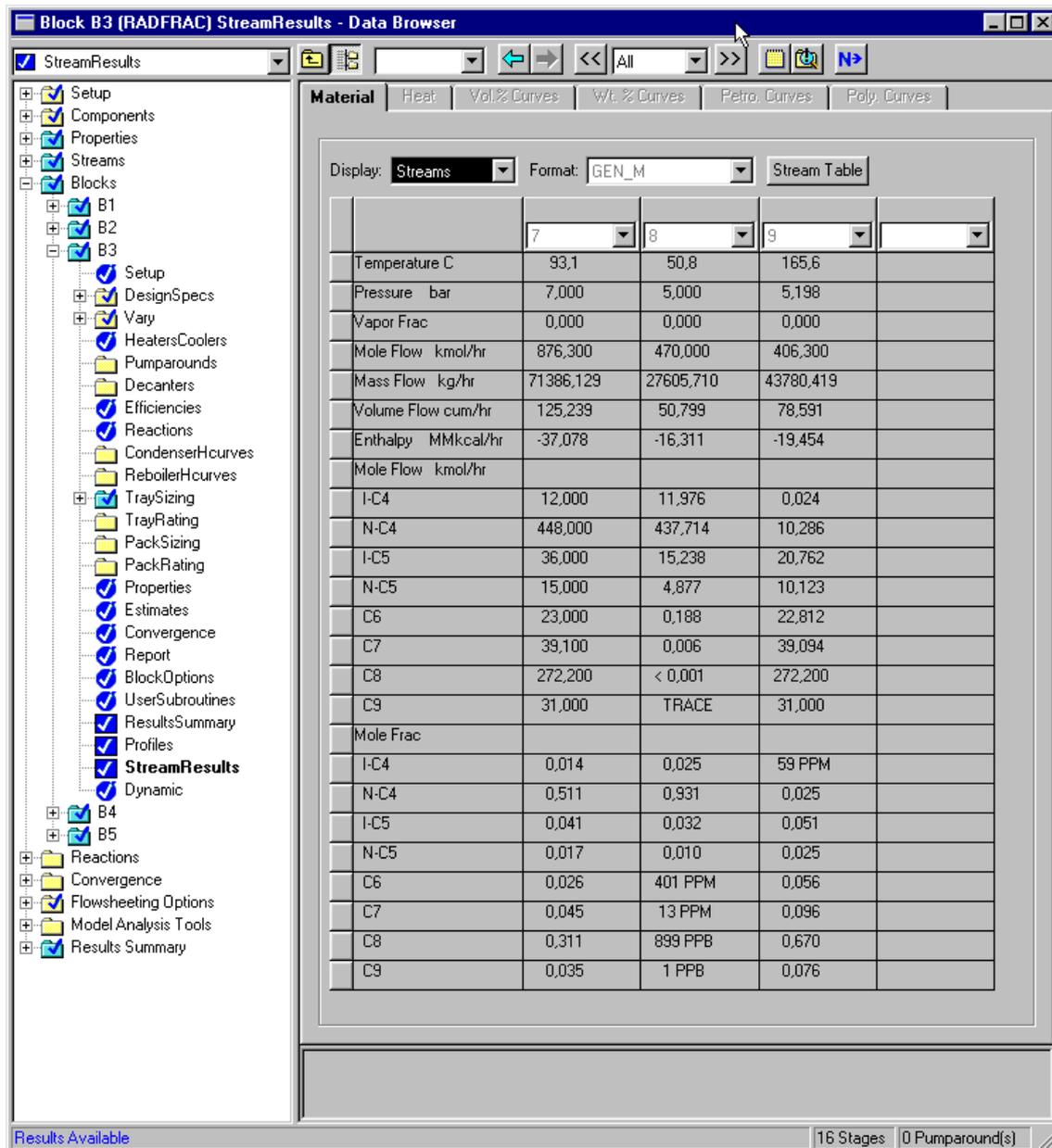


Figura 6.27: Resultados con cambio de relación de reflujo

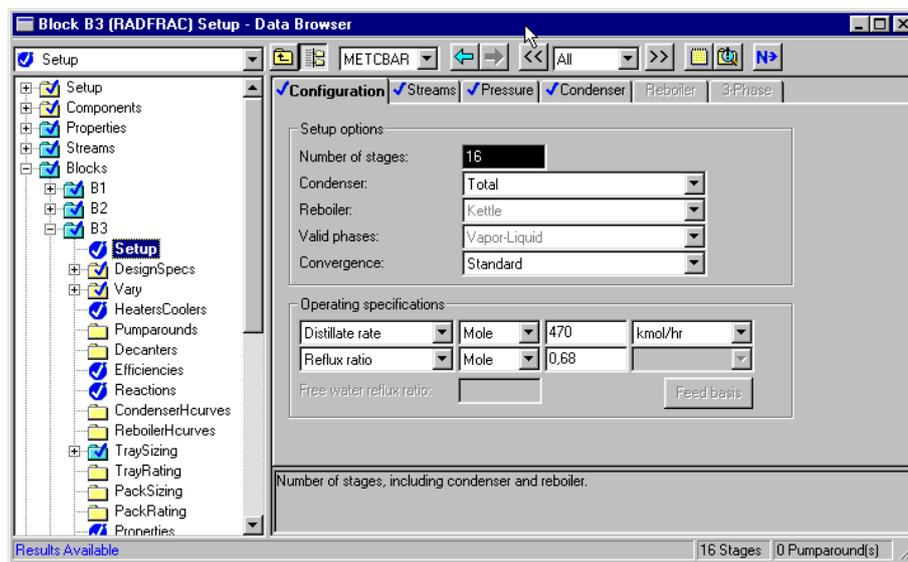


Figura 6.28: Nuevo ajuste de la relación de reflujo

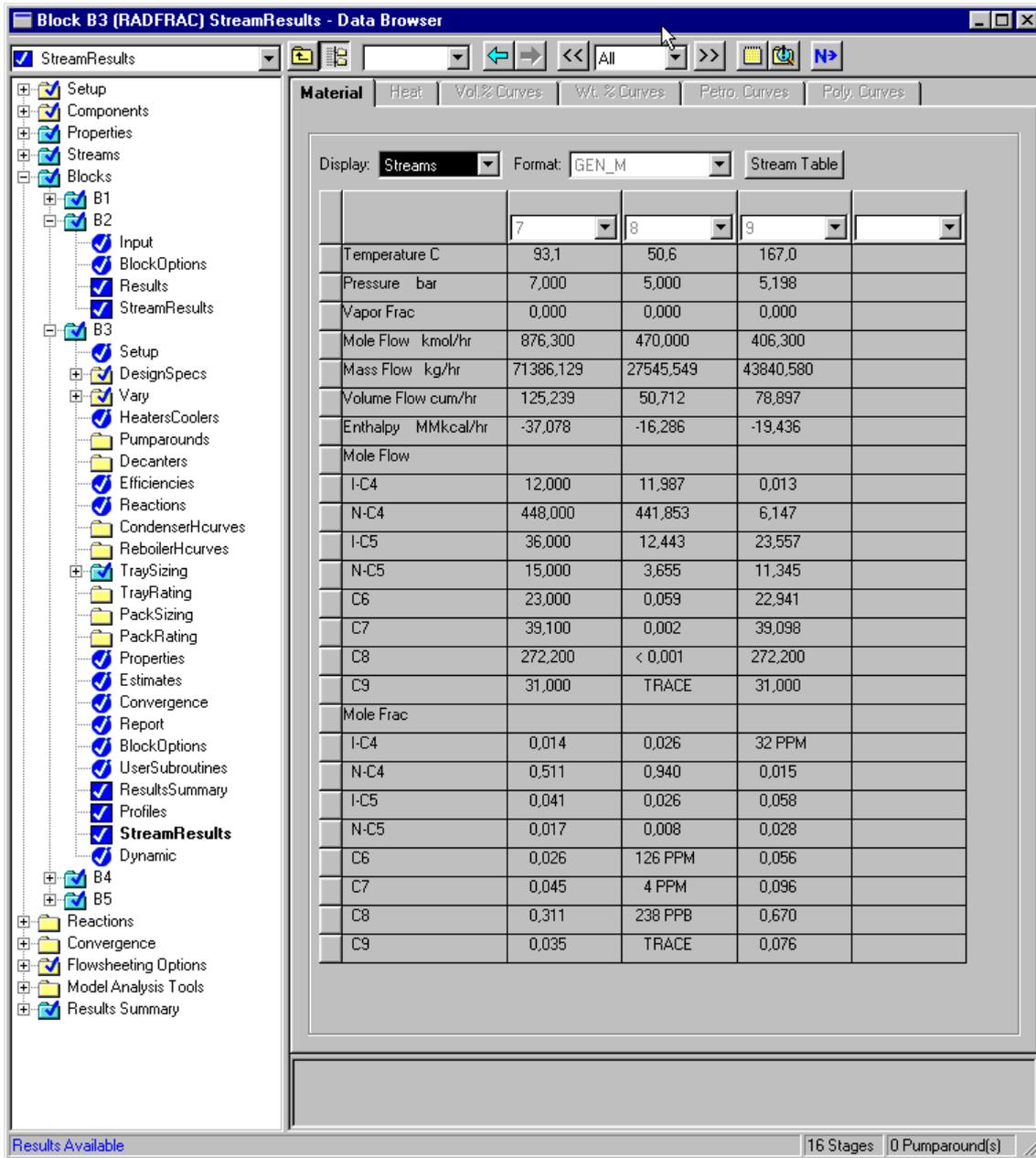


Figura 6.29: Resultados con nuevo ajuste de la relación de reflujo

Nuestra otra variable para llevar al límite las concentraciones de los dos componentes clave es el caudal de destilado, del que además debemos comprobar si nuestra primer dato limita por balance la separación posible. Tras aumentarlo (figura 6.30) y variar su valor llevamos al límite la concentración del componente clave pesado en el destilado, pero ahora nos alejamos en la de fondo (figura 6.31).

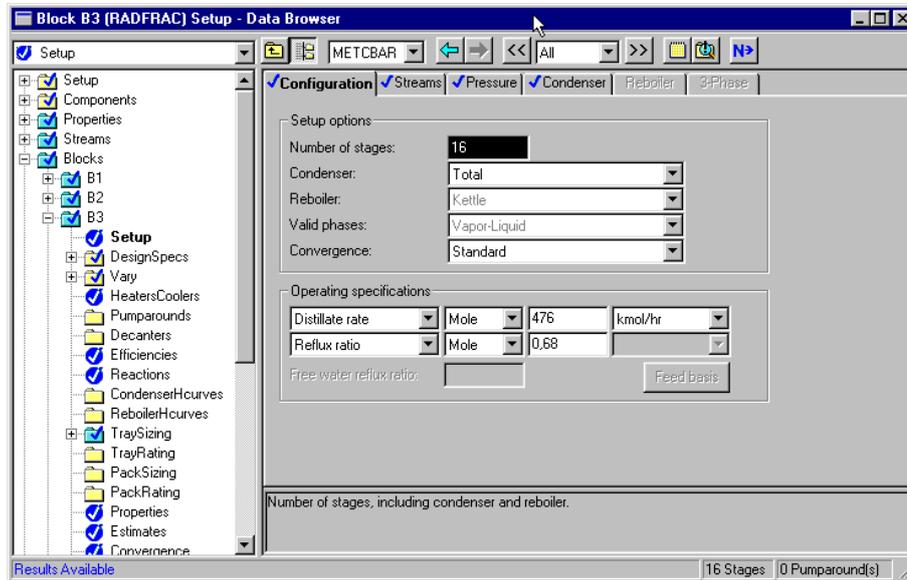


Figura 6.30: Cambio de caudal de destilado

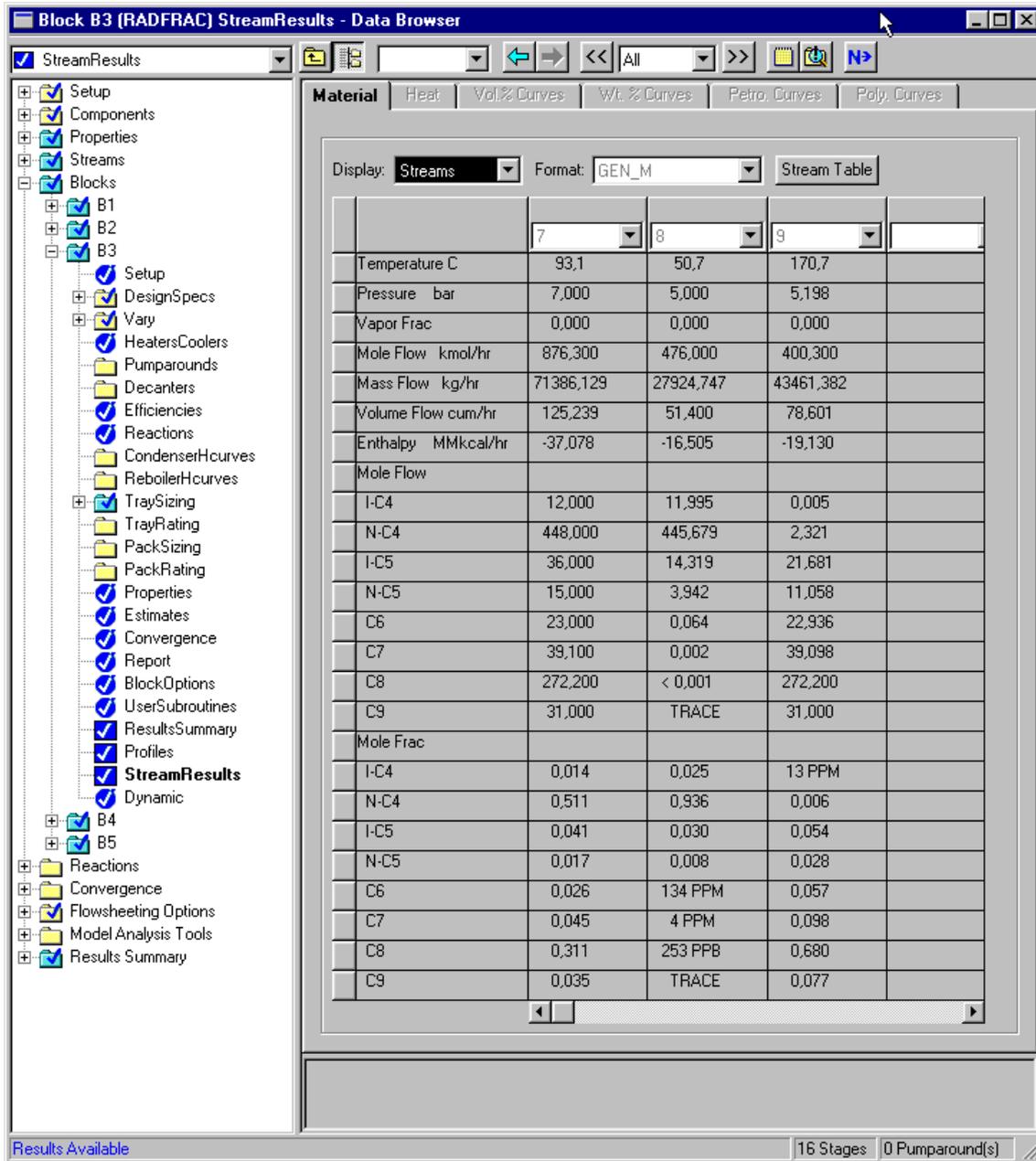
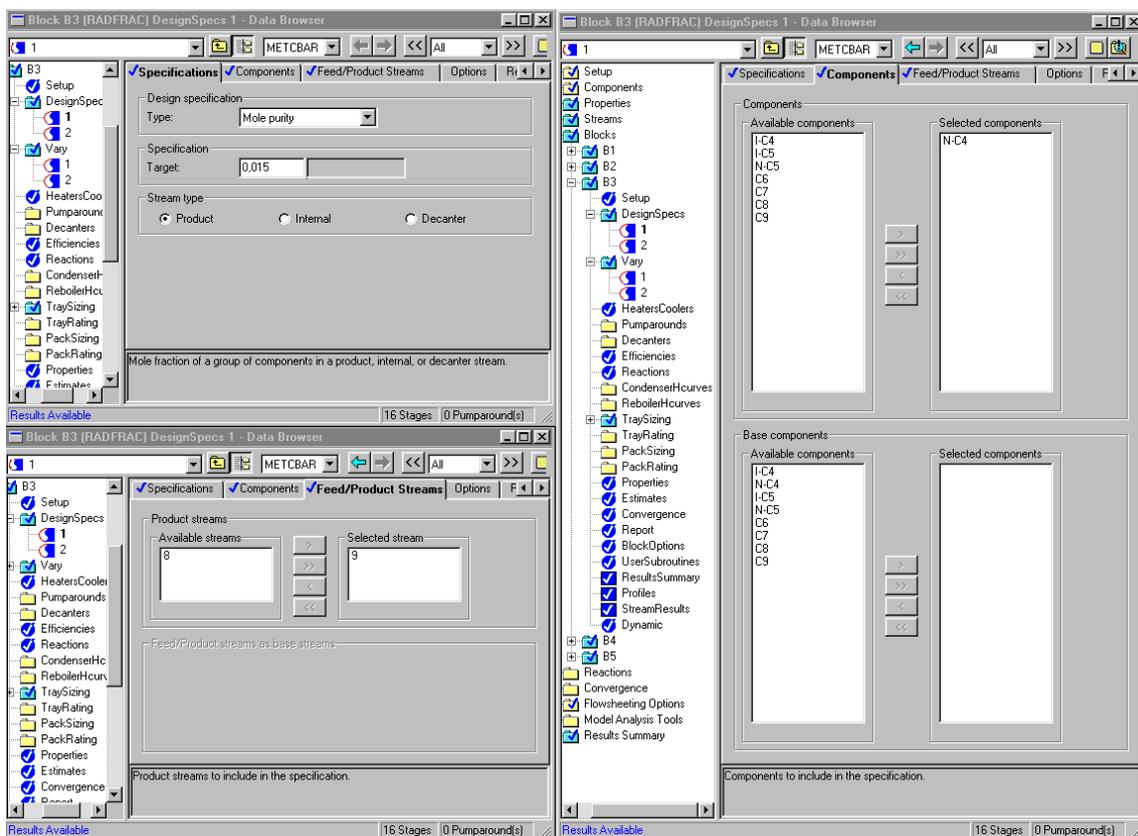


Figura 6.31: Resultados con cambio de caudal de destilado

Ir variando a mano la relación de reflujo y el caudal de destilado para conseguir el límite de las especificaciones es tedioso y el simulador nos proporciona herramientas para hacerlo automáticamente mediante las *especificaciones de diseño* («*design-specs*»).

En primer lugar indicamos los valores que queremos conseguir en las concentraciones (figuras 6.32 y 6.34). Después establecemos que variables se variarán para conseguir las especificaciones anteriores. En nuestro caso son la relación de reflujo y el caudal de destilado para los que señalamos un intervalo de valores límite como se ve en la figura 6.33. En la misma se muestra el resultado tras ejecutar la simulación. Los productos obtenidos (figura 6.35) están ahora al límite de la especificación para los componentes clave.



**Figura 6.32:** Especificación de diseño para la concentración del componente clave ligero en el fondo

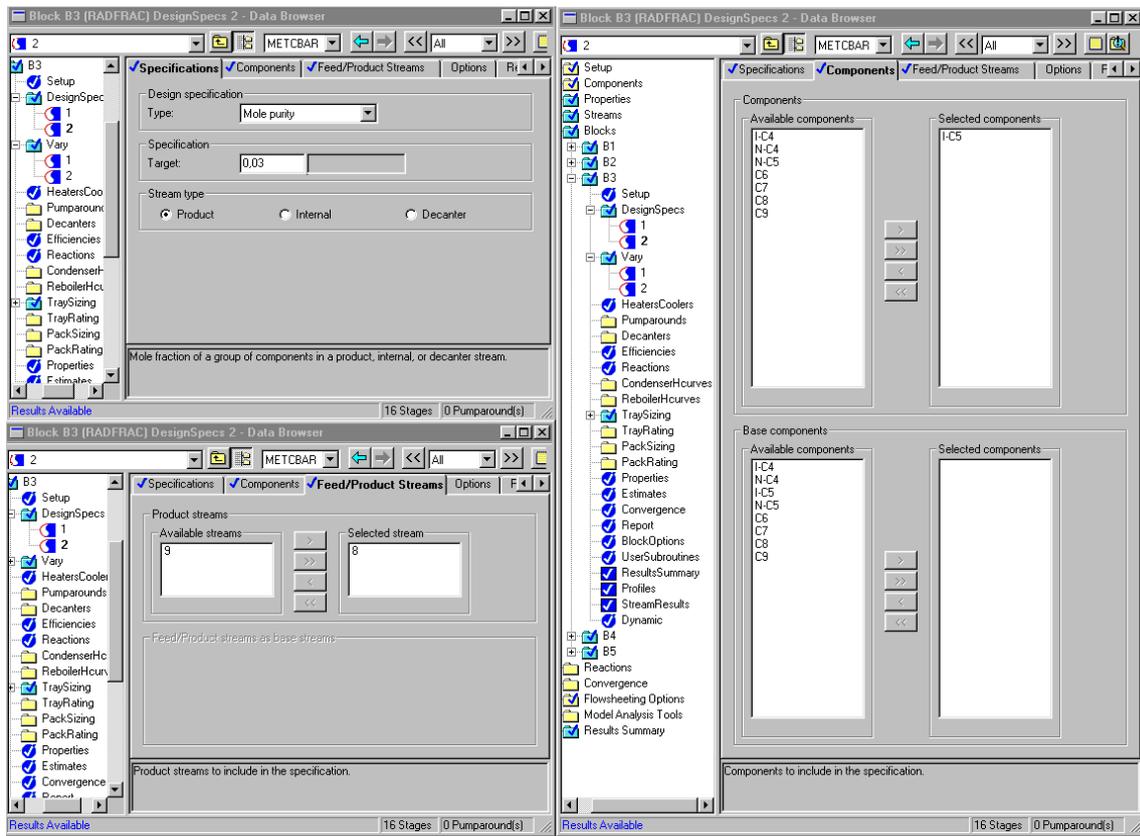


Figura 6.33: Especificación de diseño para la concentración del componente clave pesado en el destilado

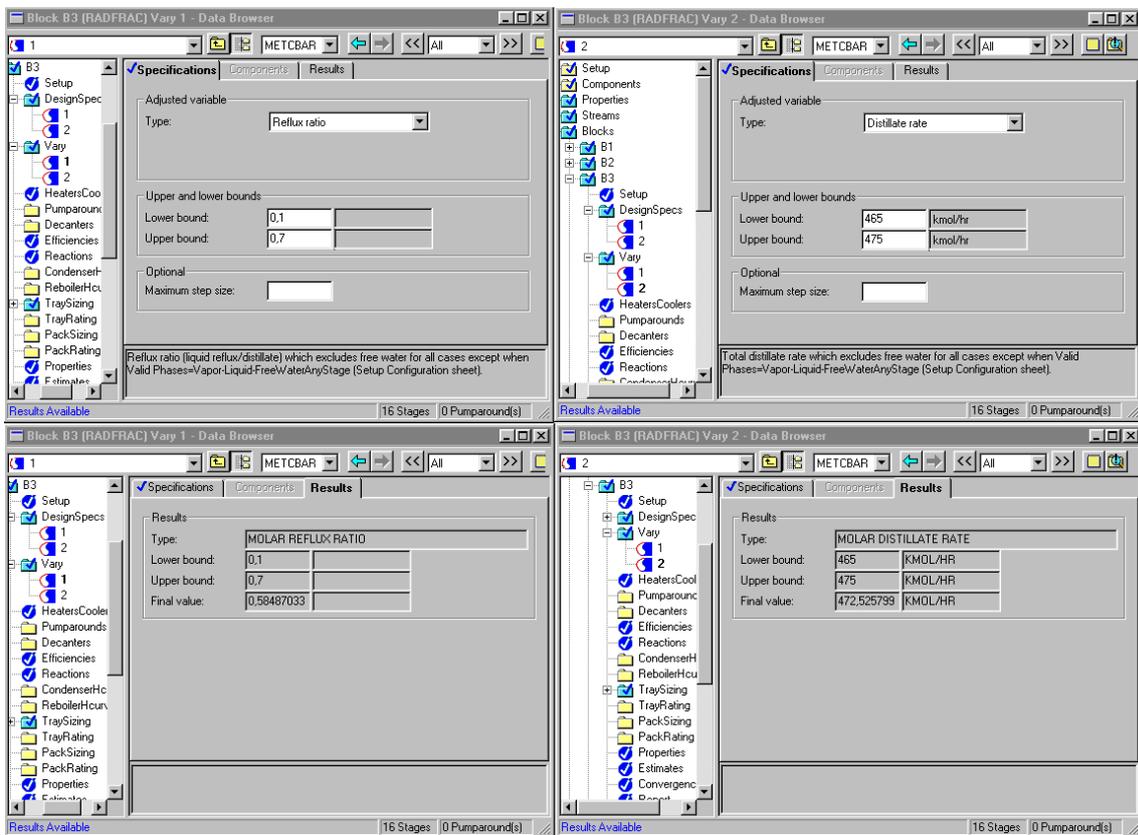


Figura 6.34: Asignación de variables manipuladas para conseguir especificaciones de diseño y resultado

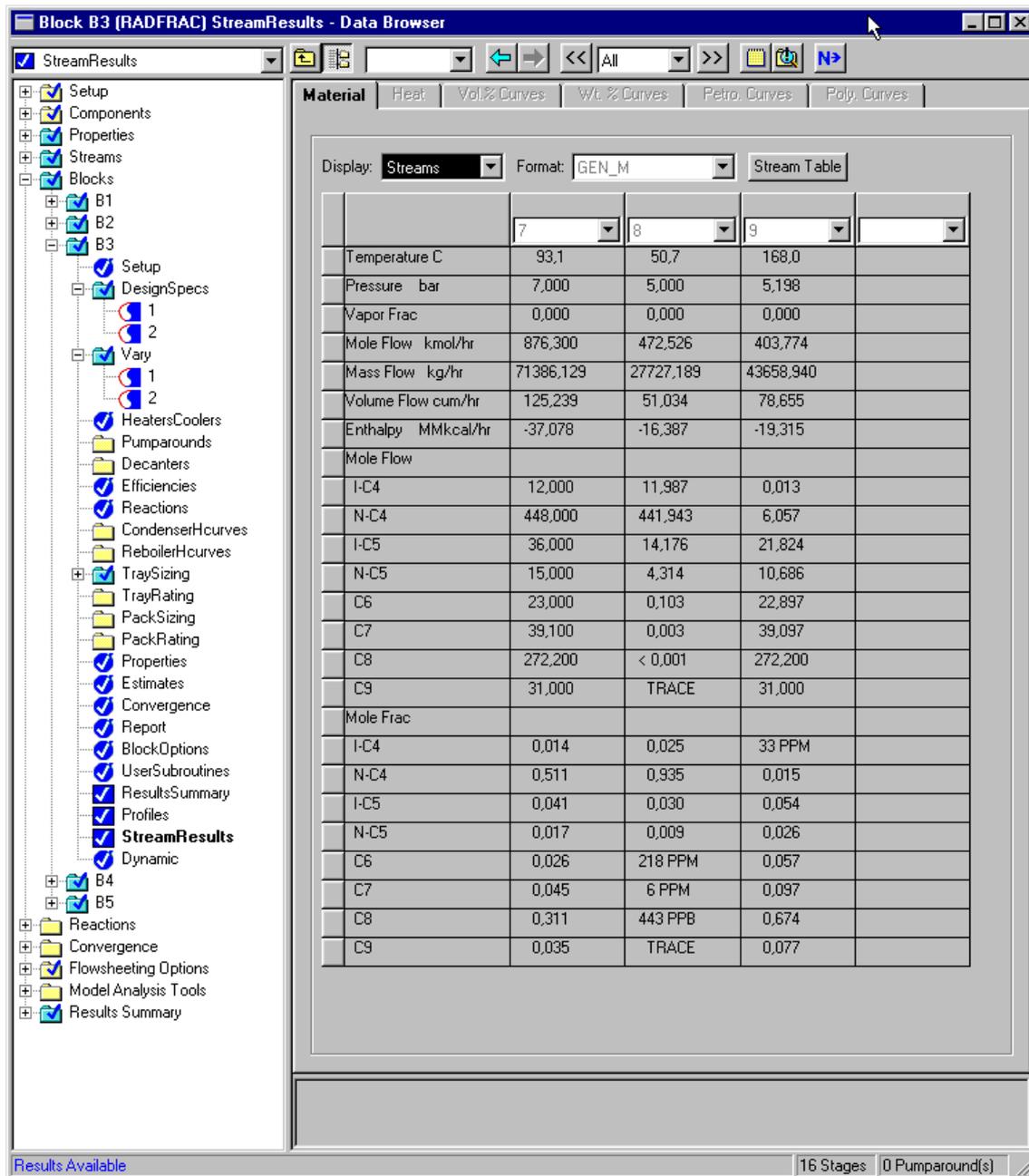


Figura 6.35: Productos finales en la columna diseñada

## 6.5. Sistemas ternarios

Los sistemas ternarios son el caso más simple de los multicomponente pero su estudio revela algunas de las características de estos que no aparecen en el caso especial de la destilación binaria. El uso de diagramas ternarios es el método que nos permite visualizar la operación, aunque ahora ya no es un medio práctico para calcular.

En la figura 6.36 se representan las concentraciones del líquido para un sistema ternario en una columna simple. El balance de materia global:

$$F = D + B \quad (6.42)$$

$$Fz_a = Dx_{D,a} + Bx_{B,a} \quad (6.43)$$

$$Fz_b = Dx_{D,b} + Bx_{B,b} \quad (6.44)$$

se muestra gráficamente en la alineación de los puntos representativos de la alimentación y los productos. De manera similar, el líquido que desde el plato de alimentación pasa a la sección de agotamiento es el punto suma de la alimentación —líquido saturado en este caso— y el líquido que viene de la sección de rectificación. Desde la alimentación las composiciones evolucionan hasta las de los productos, observándose que el componente de volatilidad intermedia (etanol) alcanza un máximo en ambas secciones.

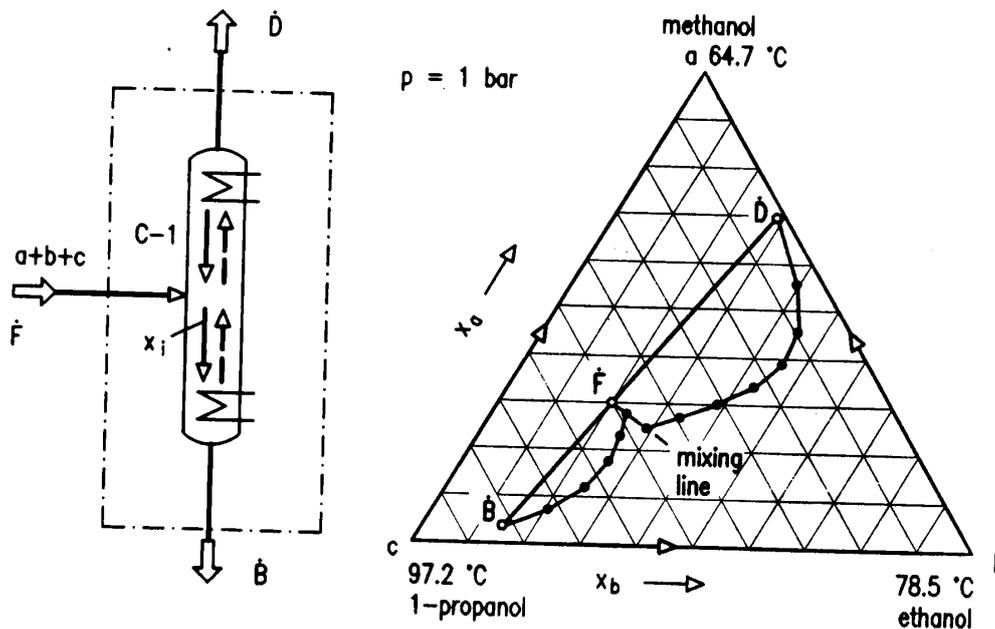


Figura 6.36: Destilación de un sistema ternario

Uno de las razones para estudiar los sistemas ternarios es que dos tipos de diagramas triangulares, los de *líneas de destilación* y los de *curvas de residuo líquido*, nos dan información sobre los límites de las separaciones posibles, de la misma manera que en los sistemas binarios conocíamos por la existencia de azeótropos.

### 6.5.1. Líneas de destilación

Las líneas o curvas de destilación son las que resultan de unir puntos en el diagrama triangular de tal manera que para uno de ellos el punto anterior sería la composición del líquido en equilibrio con uno de su composición, y el siguiente el del vapor en equilibrio con un líquido de esa misma composición. Esto es:

$$z_{j-1} = x_{j-1} = y_{j-2} \qquad y_{j-1} = K_{j-1}x_{j-1} \qquad (6.45)$$

$$z_j = x_j = y_{j-1} \qquad y_j = K_j x_j \qquad (6.46)$$

$$z_{j+1} = x_{j+1} = y_j \qquad y_{j+1} = K_{j+1}x_{j+1} \qquad (6.47)$$

En la figura 6.37 se muestra como se puede construir una en un diagrama triangular.

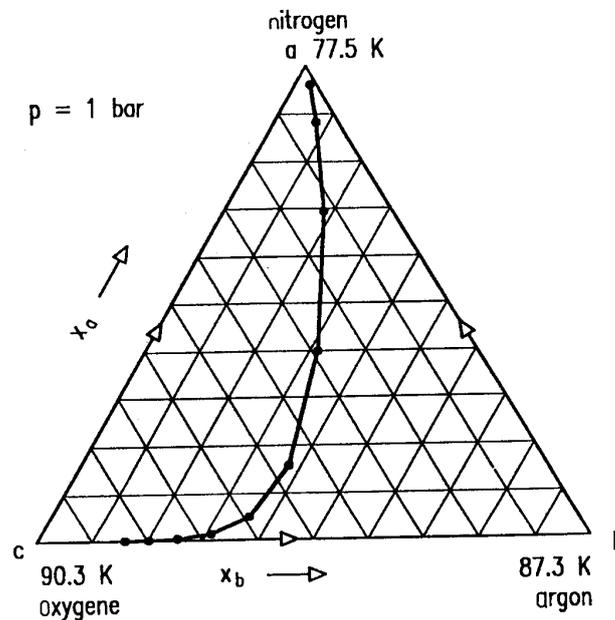


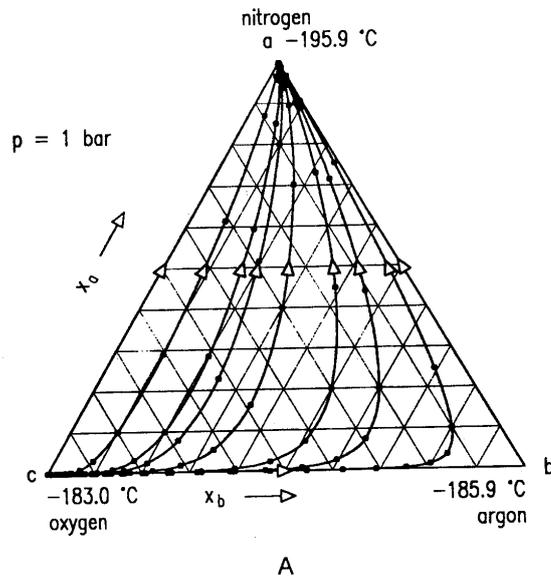
Figura 6.37: Determinación de una línea de destilación

Las líneas de destilación son también las que resultarían de representar las concentraciones de las etapas de una columna trabajando a reflujo total, sean éstas la de la columna sin entradas ni salidas o la de una que trabaje con una relación de reflujo muy alta. Ésta no es una forma habitual de operación de las columnas, pero como veremos, nos permite determinar las separaciones factibles.

Las líneas de destilación se aproximan a la de la trayectoria de máximo gradiente en la superficie de punto de burbuja. El origen se fija en el punto más alto y el final en el más bajo, lo que se representa por una flecha que indica el sentido.

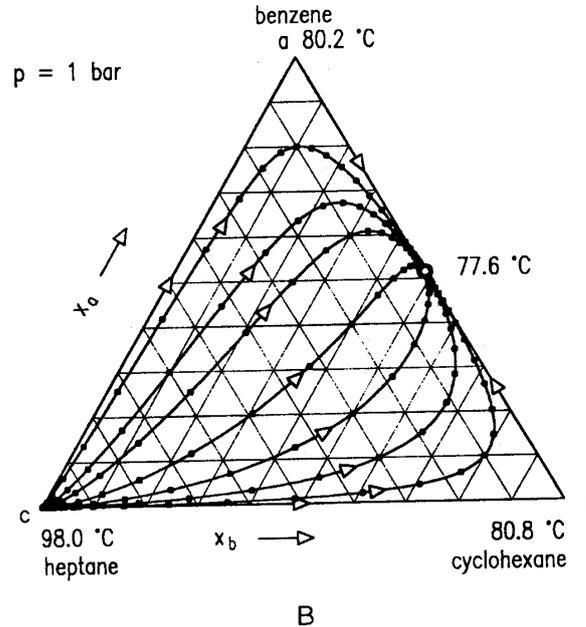
Podemos observar lo anterior en las curvas de destilación 6.38–6.45 correspondientes a los sistemas de las figuras 2.14–2.21 del capítulo 2. En todos ellos el vértice *a* es el del componente de menor punto de ebullición y *c* el de mayor.

El sistema de la figura 6.38 es ideal y todas las líneas comienzan en el vértice *c* y terminan en el *a*.



**Figura 6.38:** Líneas de destilación

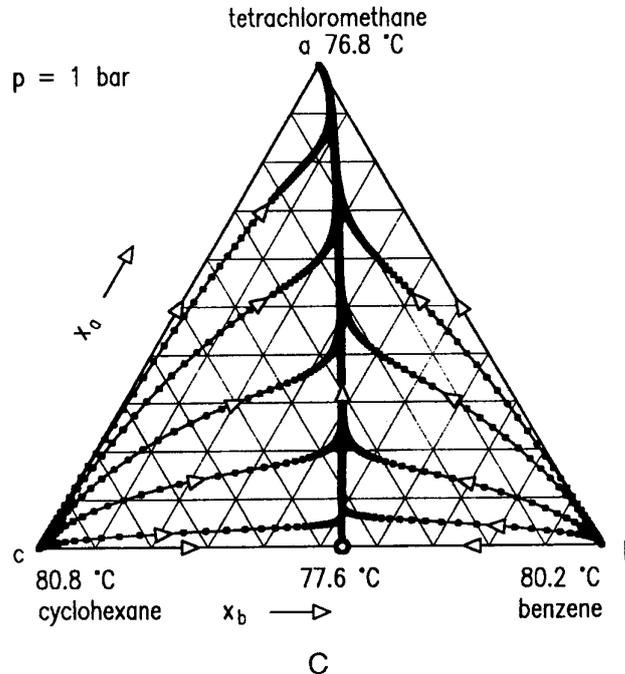
En la figura 6.39 todas las líneas comienzan en el vértice *c* y terminan en el azeótropo de mínimo punto de ebullición.



**Figura 6.39:** Líneas de destilación

En la figura 6.40 comienzan bien en el vértice *c* o bien en el *b*, para acabar todas en el vértice *a*. Una

*línea frontera o separatriz*, que coincide aproximadamente con el «valle» de la superficie de puntos de burbuja, divide las regiones de líneas de destilación con diferente origen.



**Figura 6.40:** Líneas de destilación

La figura 6.41, con dos azeótropos, es parecida a la anterior, salvo que las curvas terminan en el que se encuentra entre los vértices *a* y *b*, con una línea que divide zonas de curvas de destilación de distinto origen.

En el sistema de la figura 6.42 hay tres azeótropos binarios y uno ternario de mínimo punto de ebullición. En este acaban todas las líneas de destilación que pueden comenzar en alguno de los vértices. Las tres regiones están separadas por tres líneas frontera que van de los azeótropos binarios al ternario.

La presencia de un azeótropo heterogéneo en la figura 6.43 no afecta apenas a las curvas de destilación o a las líneas frontera respecto al sistema con azeótropo homogéneo.

El sistema de la figura 6.44 tiene un azeótropo de máximo punto de ebullición. Una línea frontera desde él hasta el vértice *c* separa dos regiones con líneas de destilación que acaban en los vértices *a* o *b*. Todas comienzan en el *c*.

Por último, en el complejo sistema de la figura 6.45 hay dos azeótropos binarios de mínimo punto de ebullición, uno binario de máximo y un ternario de tipo montura. Hay cuatro regiones separadas por líneas frontera que unen los azeótropos. Las líneas tienen dos orígenes y dos finales posibles.

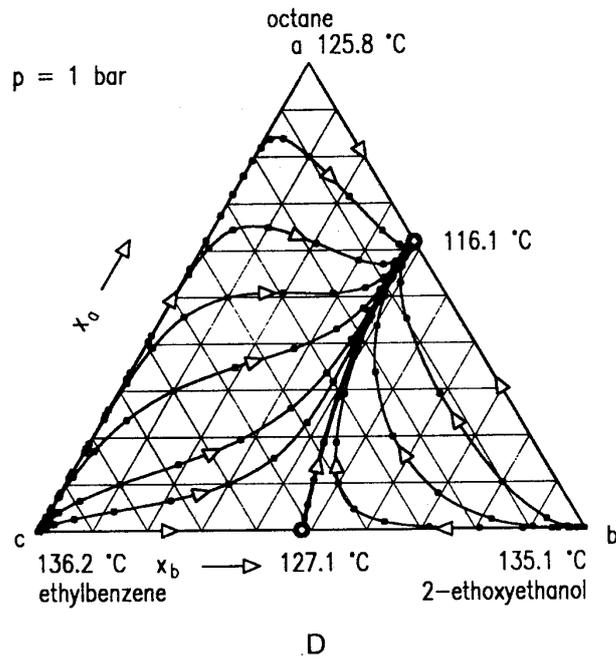


Figura 6.41: Líneas de destilación

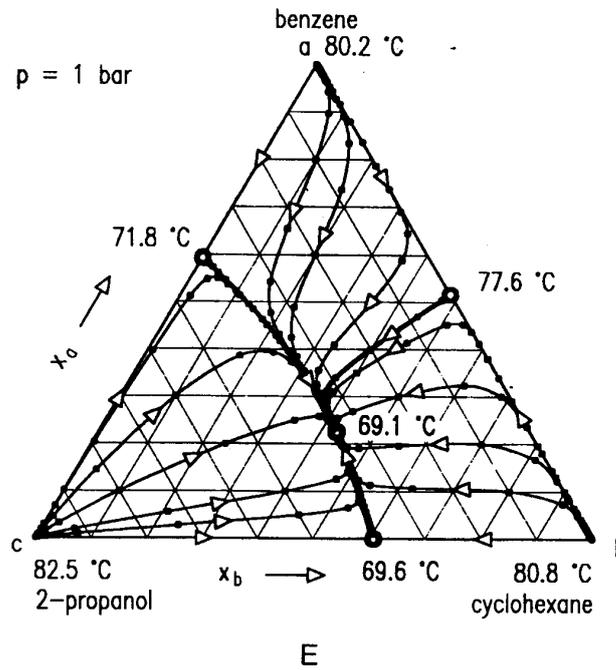


Figura 6.42: Líneas de destilación

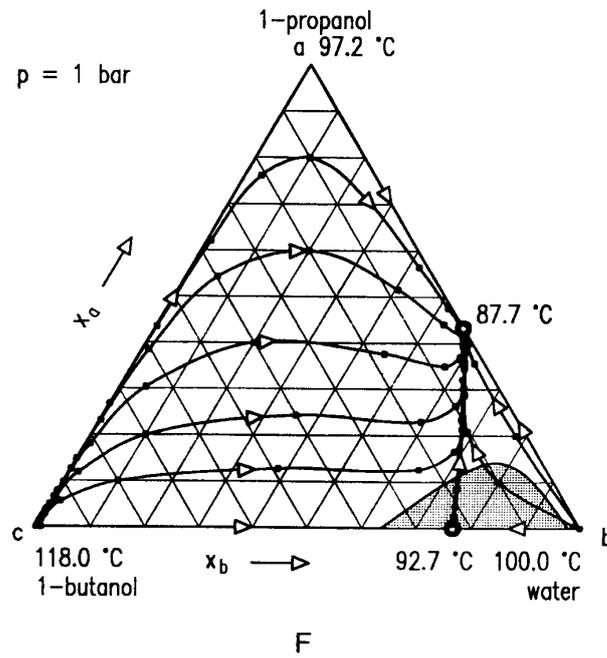


Figura 6.43: Líneas de destilación

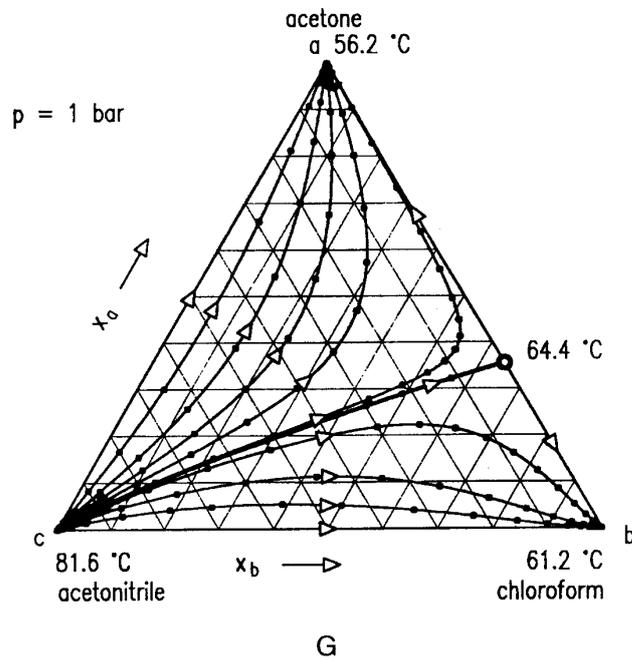


Figura 6.44: Líneas de destilación

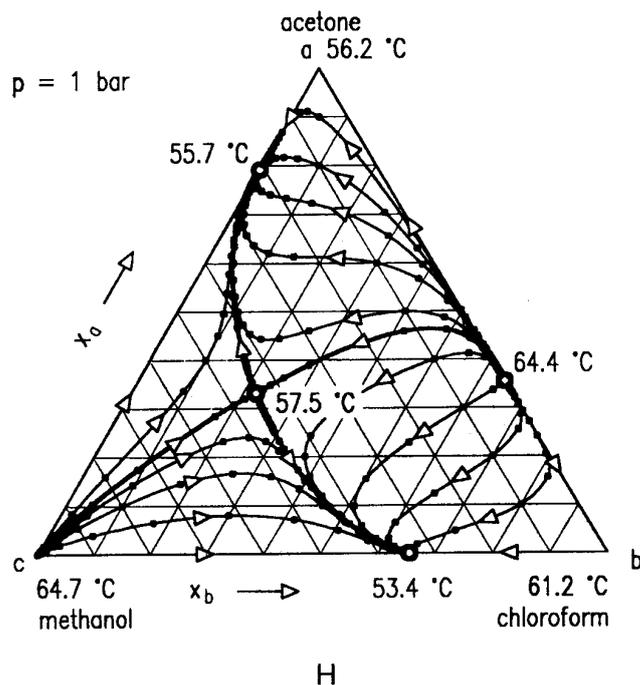


Figura 6.45: Líneas de destilación

### 6.5.2. Límites para la separación a reflujo total

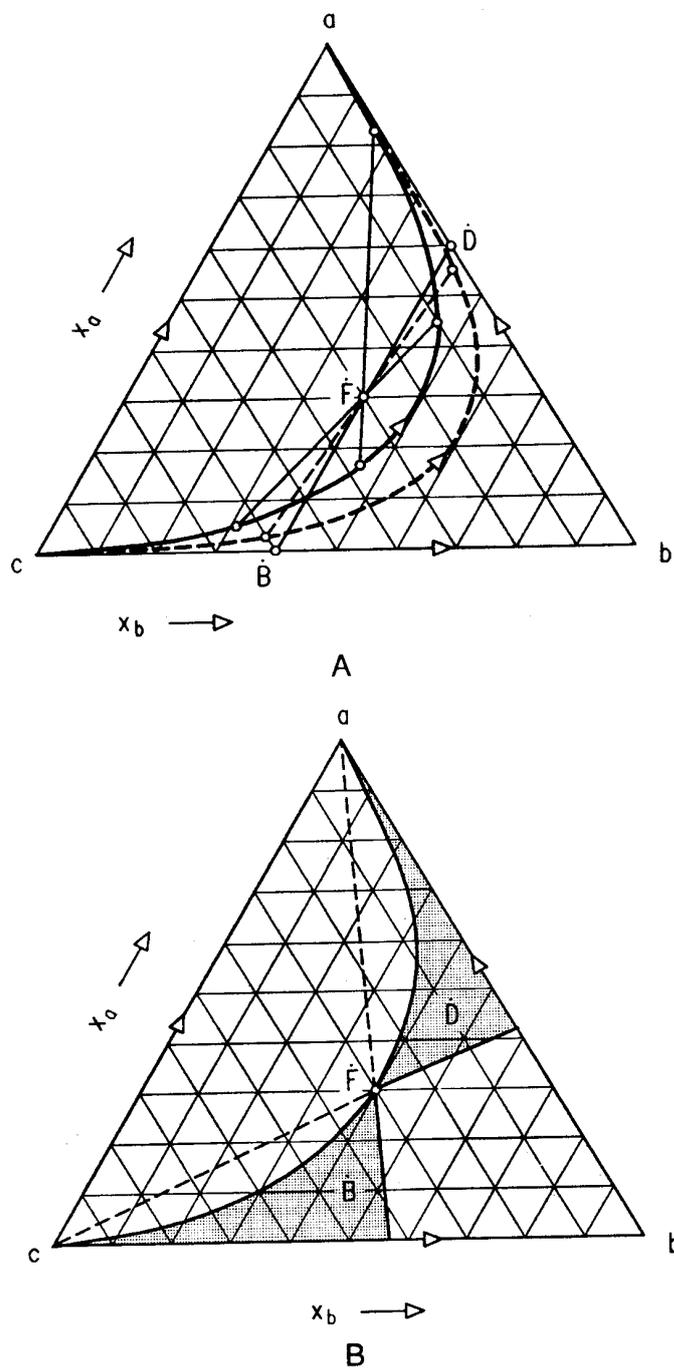
Los diagramas de curvas de destilación nos son útiles para determinar las separaciones que podemos conseguir porque los extremos de las líneas de destilación nos señalan los productos que podemos obtener por medio de la destilación. Como vamos a ver, las líneas frontera son límites que la mayoría de las veces no podremos traspasar en una columna.

Trabajando a reflujo total, los productos posibles deben cumplir dos condiciones:

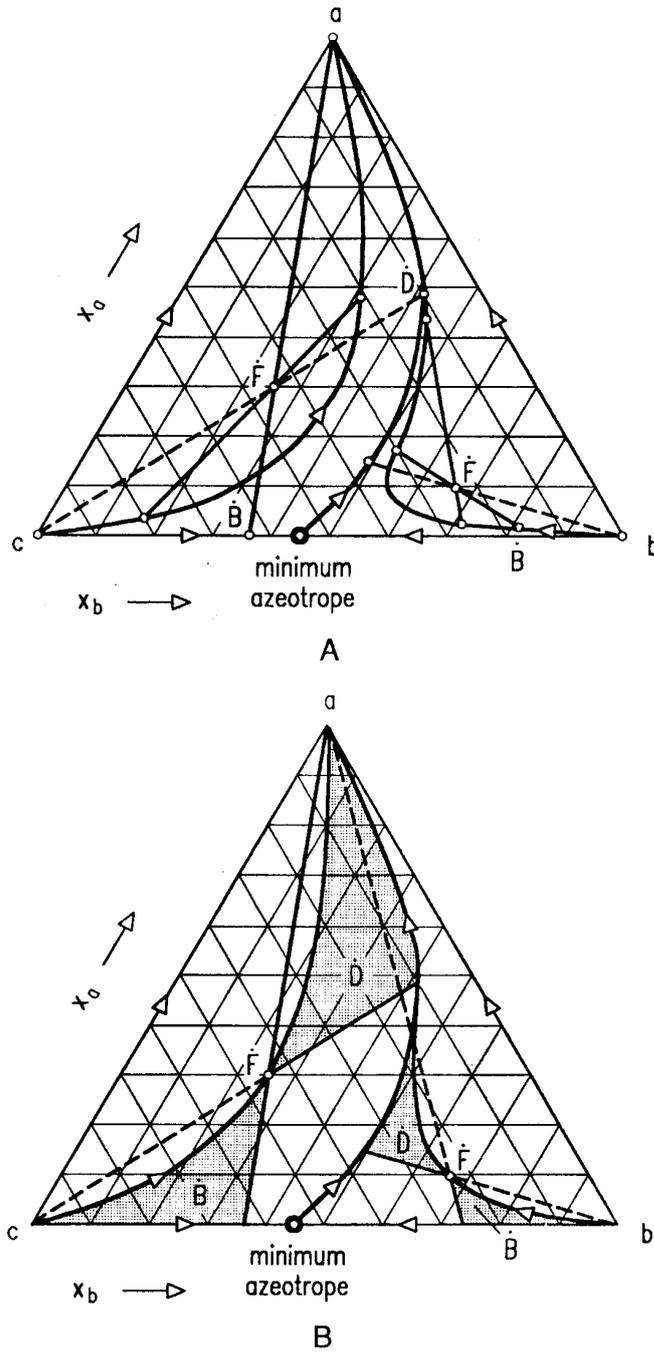
1. Deben estar situados sobre la misma línea de destilación
2. Deben estar alineados con el punto representativo de la alimentación  $F$ , para cumplir el balance de materia.

En la figura 6.46-A se muestran tres posibles productos (destilaciones) que cumplen las condiciones y en la 6.46-B las zonas sombreadas de todos los posibles productos para la corriente de alimentación  $F$ . Ha de notarse que los lados del diagrama son también curvas de destilación.

Cuando tenemos un sistema donde hay una línea frontera que separa líneas de destilación con distintos orígenes o finales como el de la figura 6.47, como la línea del balance global es una cuerda de la línea de destilación, los productos quedan en la región respecto a la línea frontera en la que esté  $F$ . La línea frontera sería por tanto una limitación a la destilación similar a la de los azeótropos de los sistemas binarios.



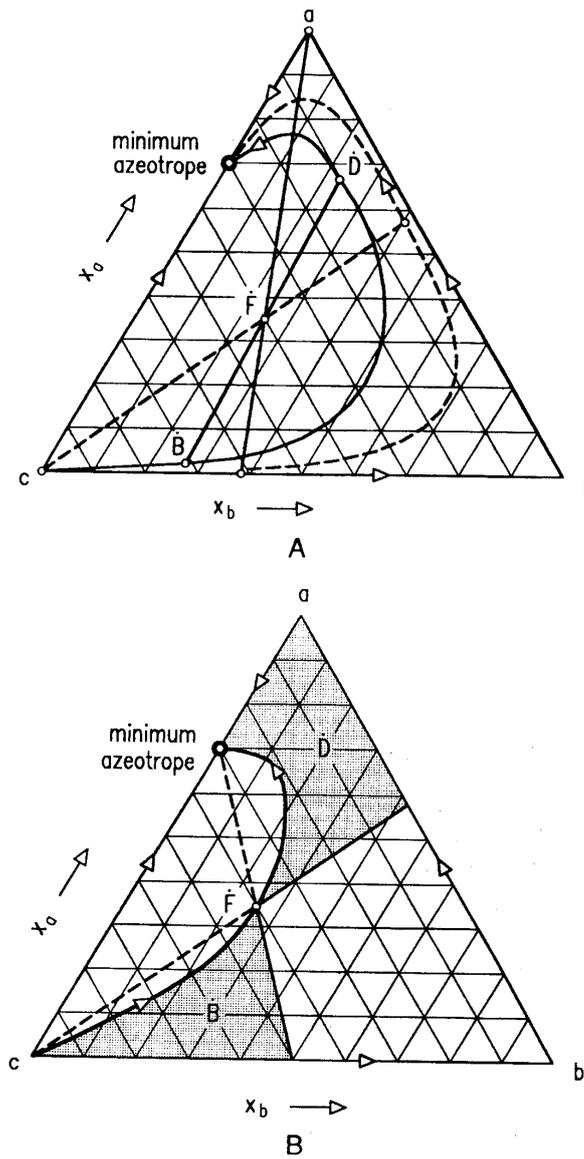
**Figura 6.46:** Separación de una mezcla ternaria zeotrópica. B - Composiciones posibles de los productos



**Figura 6.47:** Separación de una mezcla ternaria con un azeótropo de mínima entre *b* y *c*. B - Composiciones posibles de los productos

En principio, sólo los componentes que son inicio o final de una línea de destilación podrían obtenerse puros. Pero hay excepciones:

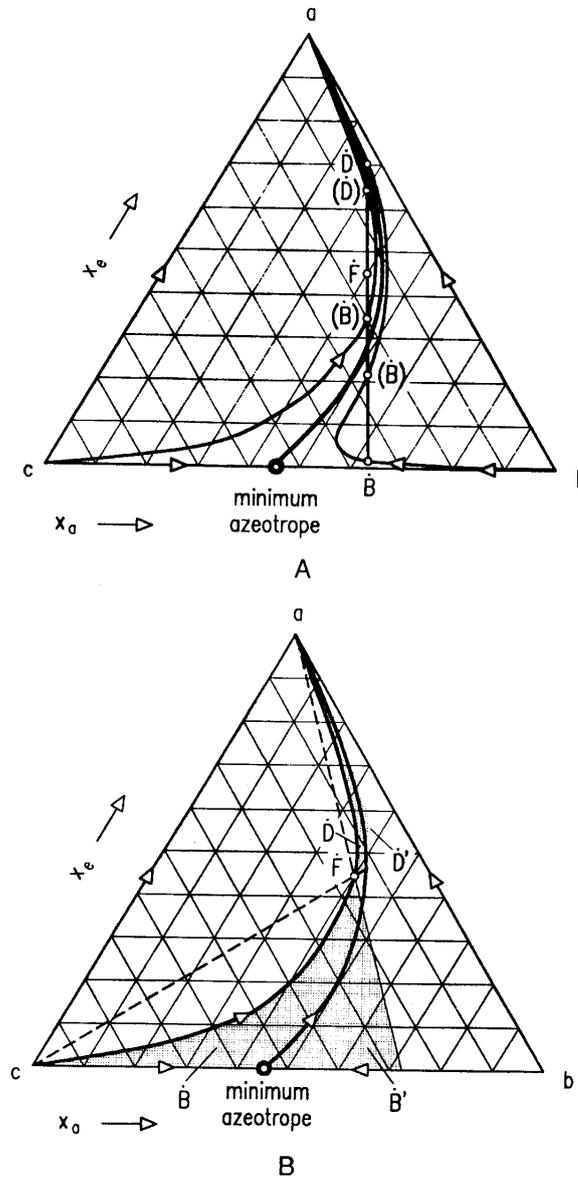
1. Cuando el inicio y final de las líneas de destilación se encuentran en el mismo lado del triángulo. En la figura 6.48 se da este caso y vemos como el componente  $a$  no es ni inicio ni final y se puede obtener puro. También el componente  $b$  si en la alimentación hay poca cantidad del componente  $c$ .



**Figura 6.48:** Separación de una mezcla ternaria con un azeótropo de mínima entre  $a$  y  $c$ . B - Composiciones posibles de los productos

2. Cuando la alimentación se encuentra en la zona de la concavidad de la línea frontera. Lo podemos observar en la figura 6.49, donde cumpliendo las dos condiciones, los puntos representativos de

destilado y fondo se pueden encontrar a ambos lados de la línea frontera. Nótese que en la figura 6.49-B no está bien dibujado el límite de los destilados posibles.



**Figura 6.49:** Separación de una mezcla ternaria con un azeótropo de mínima entre  $b$  y  $c$  cuando la alimentación está en la región cóncava de la línea frontera. B - Composiciones posibles de los productos

Cuando se opera con una relación de reflujo finita los productos de cabeza y fondo no están en general sobre la misma línea de destilación y las líneas frontera anteriores no son un límite estricto para las separaciones. En la práctica se observa que las líneas frontera efectivas están próximas a las obtenidas para las líneas de destilación a reflujo total. Ya que es fácil calcular estas últimas, en las

primeras etapas de diseño nos dan al menos una estimación cualitativa de las dificultades de la separación, determinándose más adelante con más precisión los límites reales.

# Secuencias de destilación y destilaciones especiales

# 7

Una operación tan madura y utilizada como la destilación necesariamente ha desarrollado un grado de refinamiento importante para abordar los problemas de separación más difíciles. La complejidad, desde el punto de vista de lo tratado en este capítulo, viene por dos aspectos:

1. Por un lado, la necesidad de utilizar varias columnas para obtener puros los integrantes de una mezcla multicomponente, que plantea el problema de cuál es la mejor manera de disponer el sistema.
2. La separación de mezclas azeotrópicas, imposibles de separar en sus componentes puros con una destilación convencional. Una de las opciones, la destilación reactiva, tiene también la faceta de ser una operación híbrida que combina reacción y separación.

## 7.1. Secuencias de destilación para mezclas zeotrópicas multicomponente

Una mezcla binaria que no forma azeótropos (*zeotrópica*) puede ser separada en los componentes puros en una sola columna de destilación. De una mezcla ternaria zeotrópica, como hemos visto, en una columna tan sólo podemos obtener uno de los componentes puros y necesitaremos otra más para separar los otros dos.

Hay tres formas de realizar la separación, con dos o tres columnas, como se muestra en la figura 7.1. En la primera, tras separar el componente más volátil puro se separan los otros dos en la siguiente columna. En la segunda es el más pesado el que se separa antes, alimentándose la mezcla de los otros dos en fase vapor a la siguiente columna. Por último, podemos utilizar la primera columna para separar una mezcla sin el más ligero por fondo y otra sin el más pesado por cabeza. Estas dos mezclas binarias se separan en los componentes puros en otras dos columnas. Esta opción es la más interesante desde el punto de vista energético cuando la concentración del componente de volatilidad intermedia es alta, mientras que la primera y la segunda lo son para concentraciones altas del más volátil y del más pesado respectivamente.

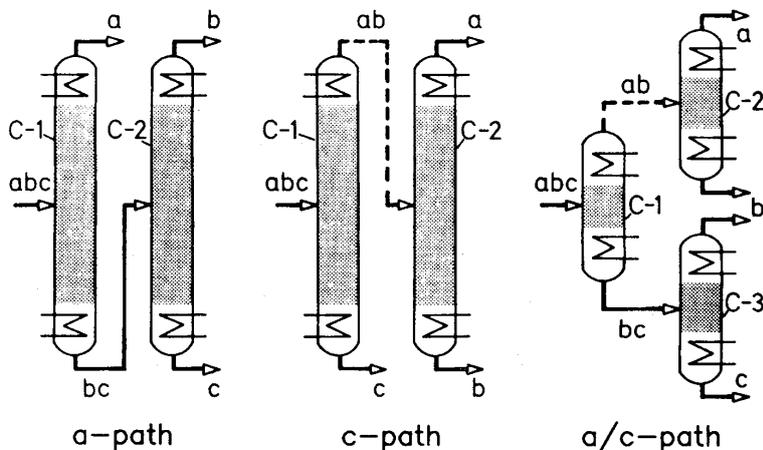


Figura 7.1: Secuencias para separación de una mezcla ternaria en sus componentes puros

Para una mezcla cuaternaria hay 22 secuencias posibles y para una quinario 719 (fig. 7.2). El coste energético de cada una de ellas depende fundamentalmente de la composición pero hay otras limitaciones que pueden ser más importantes como las características de ensuciamiento o toxicidad de los componentes, que se intentarían separar cuanto antes en la secuencia.

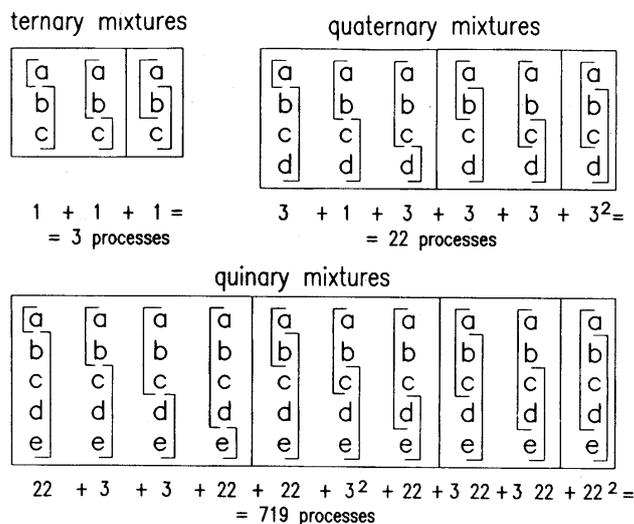
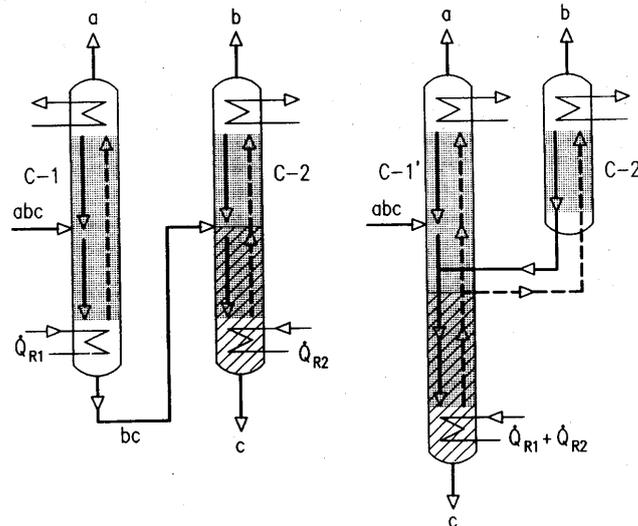


Figura 7.2: Secuencias para separación de una mezcla cuaternaria y quinario

### 7.1.1. Columnas laterales

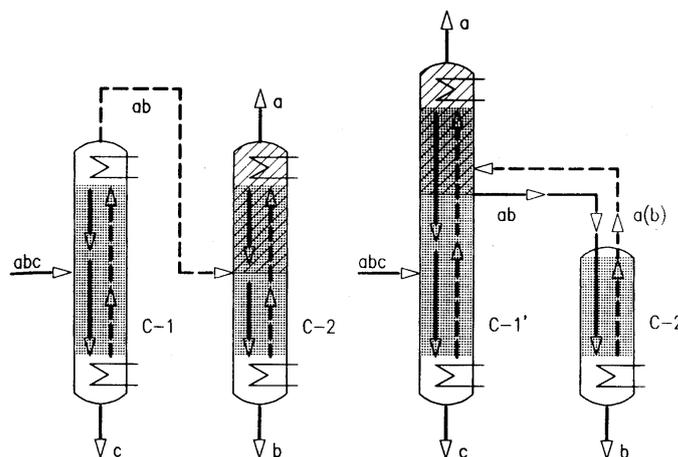
Las columnas laterales («side columns») son otra forma de realizar físicamente las secuencias de separación para una mezcla multicomponente. Por ejemplo, en la figura 7.3 se muestra la secuencia con dos columnas y la que utiliza una columna lateral adicional. En esta última disposición se combinan

las secciones de agotamiento de C-1 y C-2, lo que permite eliminar el hervidor de la columna C-2. En realidad el calor aportado es similar en ambos casos y exergéticamente es peor con la columna lateral ya que  $\dot{Q}_{R1}$  se aporta a mayor temperatura. Como además se aumentan los caudales en la zona sombreada, sólo resulta interesante la columna lateral cuando la cantidad del componente de volatilidad intermedia es pequeña.



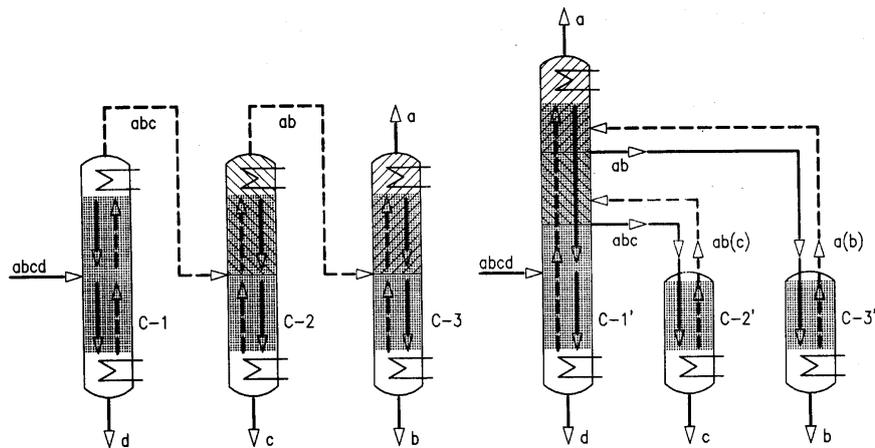
**Figura 7.3:** Columna lateral de rectificación

Las columnas laterales pueden ser también de agotamiento (fig. 7.4). También puede usarse más de una como en el sistema de la figura 7.5 para una mezcla cuaternaria. En este caso, la ventaja principal puede ser la eliminación de cambiadores, aunque sin reducción de consumo.



**Figura 7.4:** Columna lateral de agotamiento

Un caso típico de utilización de columnas laterales es la de la destilación de crudo en refinerías. El primer paso es la separación del crudo en varias fracciones que son mezclas de hidrocarburos con



**Figura 7.5:** Columnas laterales para separación de una mezcla cuaternaria

puntos de ebullición similares. La destilación se hace en dos columnas principales: la primera a presión atmosférica y la segunda, que trata el residuo líquido de la primera, a vacío. En la columna atmosférica de la figura 7.6 el crudo se alimenta, parcialmente vaporizado tras pasar por el horno, por la parte inferior. Varias columnas laterales de agotamiento («*side strippers*») realizan la separación de las fracciones de volatilidad intermedia. Las columnas laterales tienen alrededor de 4 platos y utilizan hervidores o inyección de vapor.

La acumulación de secciones de rectificación en la columna principal —de unos 35 platos— hace aumentar el caudal de vapor en la parte superior de la columna. Esto obligaría a aumentar el diámetro de la columna y a eliminar el calor a la menor temperatura. Para evitarlo, se disponen *reflujos circulantes* («*pumparound reflux*»). Estos consisten en la extracción de líquido en un plato, su enfriamiento y retorno a la columna unos tres platos más arriba.

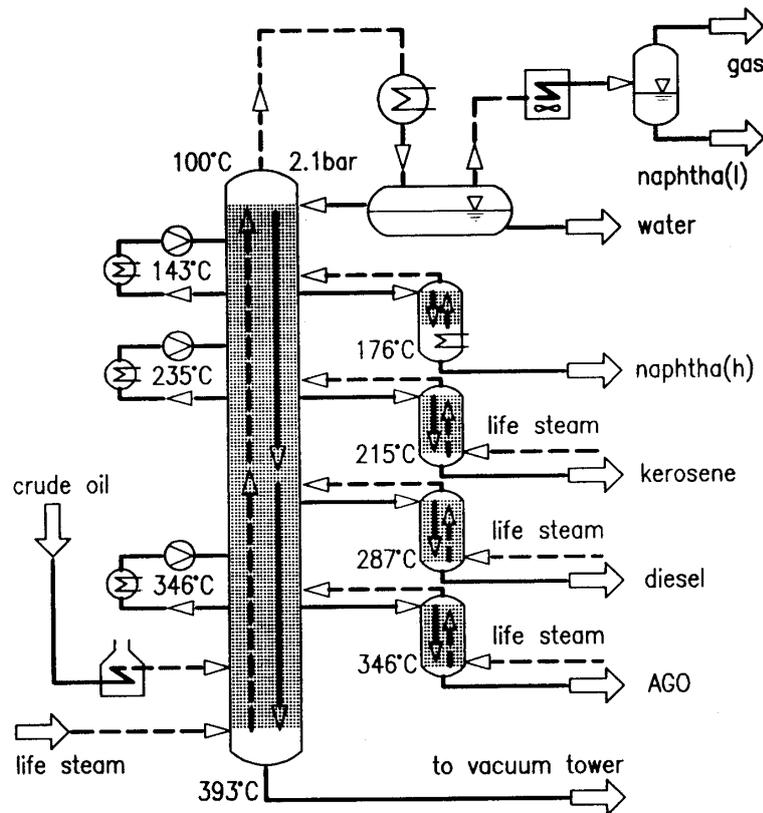


Figura 7.6: Columnas laterales en destilación de crudo

## 7.2. Separación de mezclas azeotrópicas. Destilaciones especiales

La presencia de azeótropos o el caso menos extremo de volatilidades relativas próximas a la unidad pueden hacer la separación de una mezcla por destilación imposible o antieconómica, por lo que es necesario recurrir a otros sistemas de separación o técnicas de destilación especiales.

Estas últimas están fundamentalmente relacionadas con la separación de mezclas azeotrópicas y por eso se engloban en la denominación de *destilación azeotrópica*. Sin embargo existe cierta confusión en la nomenclatura y otros reservan este término para las técnicas que añaden un componente adicional («*entrainer*») que forma un azeótropo, utilizándose el término por algunos para referirse al caso en el que el azeótropo es heterogéneo.

Aquí utilizaremos las siguientes denominaciones:

1. *Destilación azeotrópica heterogénea*, para el caso en que la adición de un componente adicional forma un azeótropo heterogéneo de mínimo punto de ebullición que facilita la separación por decantación tras el condensador.
2. *Destilación extractiva*, en que se añade un disolvente subenfriado con alto punto de ebullición en lo que constituye más propiamente una absorción.

3. *Destilación con sales*, donde la adición de sales en el reflujo líquido modifica la volatilidad relativa de los compuestos facilitando su separación.
4. *Destilación con cambio de presión*, en la que la variación de la composición del azeótropo con la presión es aprovechada para conseguir la separación de los componentes puros.
5. *Destilación reactiva*, donde un componente añadido reacciona reversiblemente con uno o varios de la mezcla facilitando la separación.
6. *Destilación azeotrópica homogénea*, para todas las demás en las que se añade un componente adicional.

### 7.3. Destilación azeotrópica heterogénea

Para una mezcla binaria que forma un azeótropo heterogéneo, el simple uso de un decantador permite separar los dos componentes puros con una disposición de columnas como la de la figura 7.7

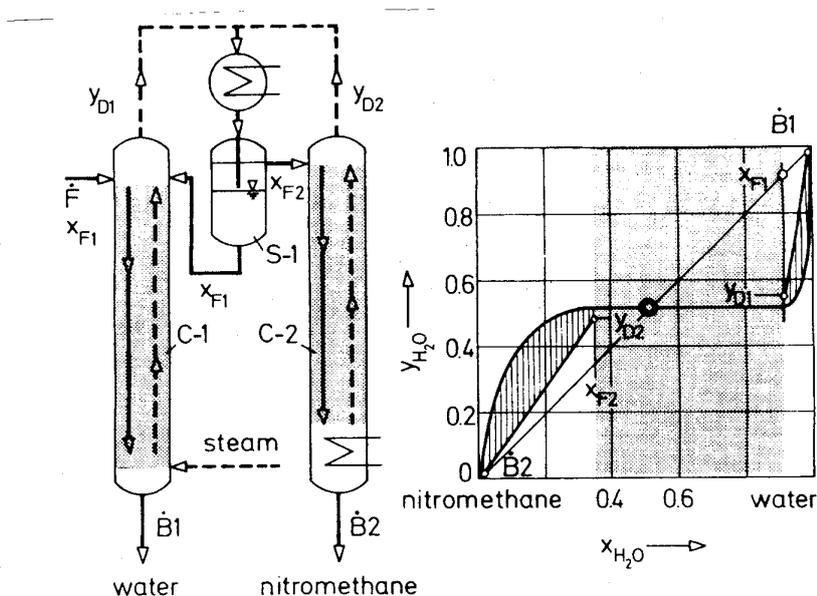


Figura 7.7: Separación de una mezcla que forma un azeótropo heterogéneo

Lo que llamamos destilación azeotrópica heterogénea —simplemente azeotrópica para algunos autores— consiste en la adición de un componente adicional —*agente azeotrópico*— a la mezcla original para que forme un azeótropo heterogéneo que puede permitir la separación con un decantador.

En la figura 7.8 se muestra un ejemplo para el habitual sistema agua/etanol que forma un azeótropo —homogéneo— que impide la separación de los componentes puros. Para conseguirlo se utiliza como agente azeotrópico el tolueno que forma azeótropos con el agua y el etanol, siendo el primero heterogéneo. Además hay un azeótropo ternario que es el de menor punto de ebullición y en el que terminan todas las líneas de destilación. Hay tres regiones en el diagrama correspondientes con los tres diferentes orígenes de líneas de destilación.

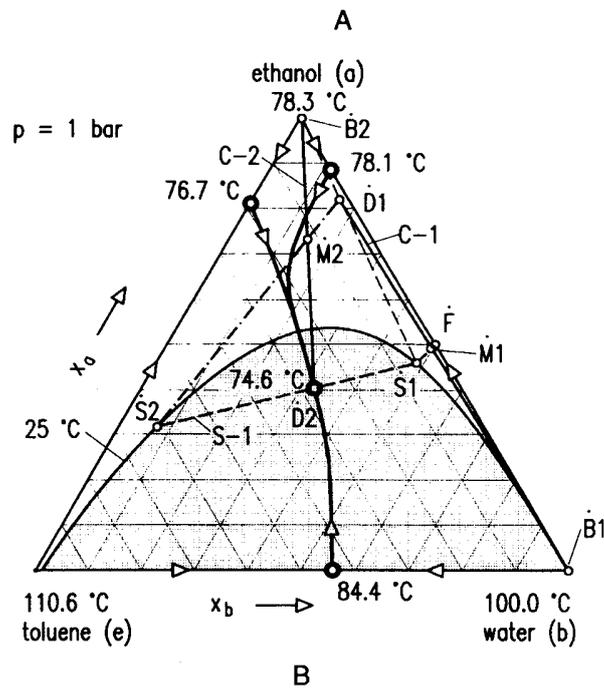
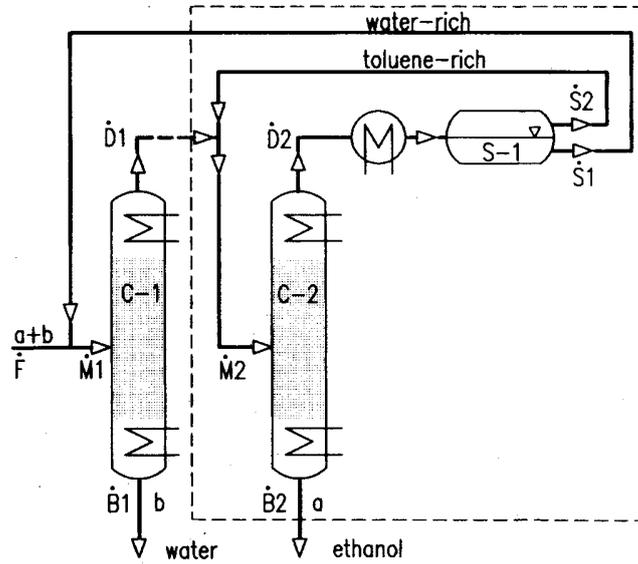
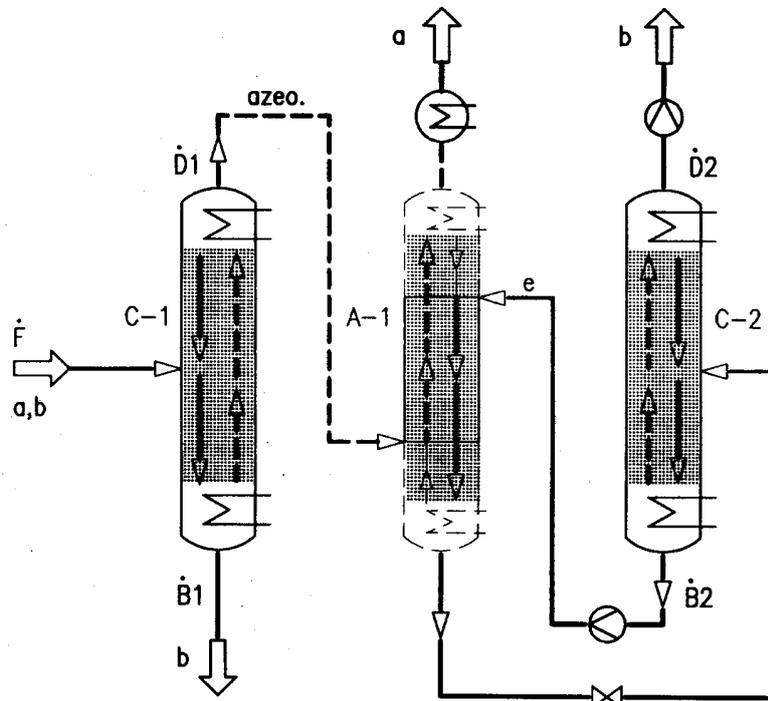


Figura 7.8: Destilación azeotrópica heterogénea

En la figura, una alimentación rica en agua se introduce en la primera columna junto con la fase acuosa que sale del decantador. Por el fondo de esta columna se puede separar agua pura y el destilado —de composición próxima a la del azeótropo binario— se mezcla con la fase orgánica rica en tolueno del decantador antes de alimentarse en la segunda columna. Esta alimentación ( $\dot{M}_2$ ) está en la zona cóncava de una de las líneas frontera lo que permite separar un fondo de etanol puro y un destilado que es cercano al azeótropo ternario situado en la zona de dos fases líquidas que pueden ser separadas en el decantador. Nótese que el balance a la región señalada por la línea discontinua obliga a la alineación de  $\dot{D}_1$ ,  $\dot{S}_1$  y  $\dot{B}_2$ , dejando como grado de libertad el caudal del volante de tolueno para situar  $\dot{M}_2$ .

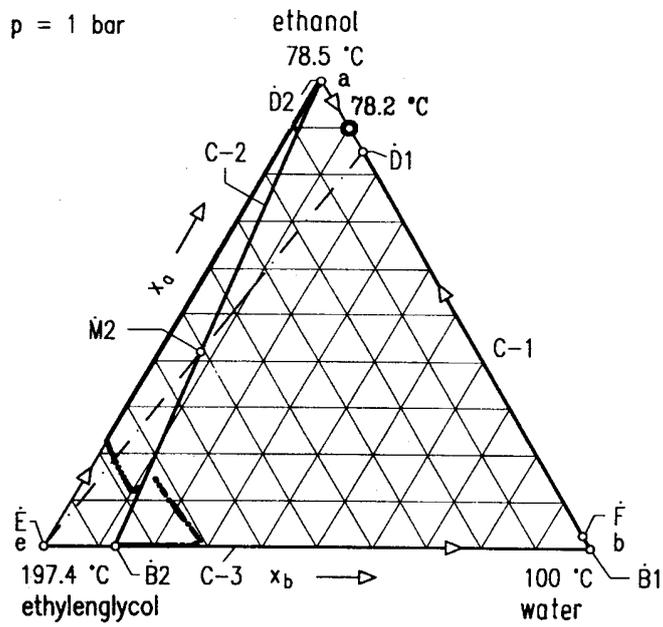
## 7.4. Destilación extractiva

Otra forma de separación de la mezcla etanol/agua es mediante *destilación extractiva* según el esquema de la figura 7.9. Tras una primera columna en la que se concentra la mezcla hasta la composición del azeótropo, el destilado vapor se alimenta en una columna en contracorriente con un disolvente subenfriado de baja volatilidad que disuelve selectivamente el agua. Como vemos, aunque se hable de destilación extractiva, realmente se trata de una absorción. Para separar el disolvente que escapa de la sección de absorción se añade una sección de rectificación en cabeza y de la misma manera una de agotamiento por la parte inferior para eliminar el etanol de la corriente de fondo. En la tercera columna se regenera el disolvente.



A

$p = 1 \text{ bar}$



B

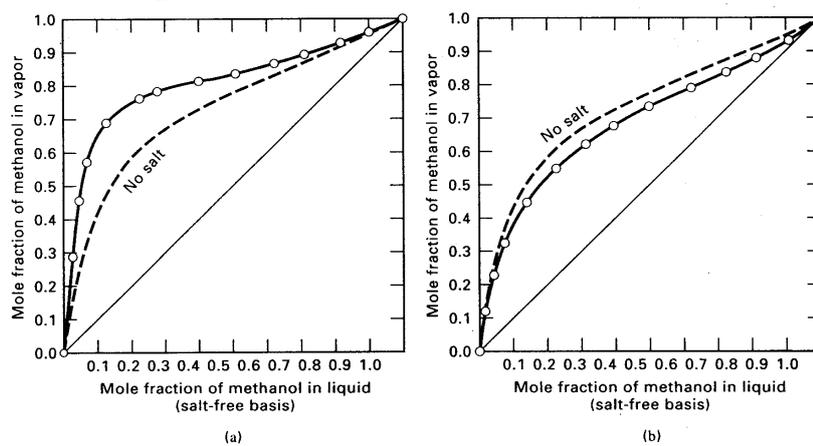
Figura 7.9: Destilación extractiva

## 7.5. Destilación con sales

El disolvente usado en la destilación extractiva puede ser una salmuera donde hay sales disueltas, lo que puede incrementar su efecto absorbente y reducir su volatilidad.

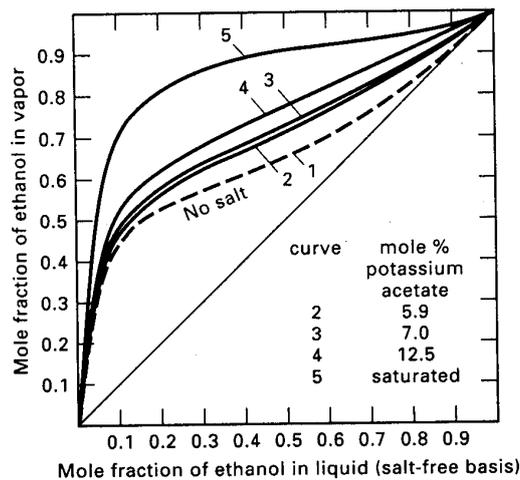
También las sales se pueden añadir directamente en el reflujo líquido sin necesidad de disolvente, debiendo separarse posteriormente del producto de fondo por evaporación y cristalización.

El efecto de las sales es la modificación de la curva de equilibrio favoreciendo la separación o lo contrario según se puede observar en la figura 7.10.



**Figura 7.10:** Efecto de la disolución de sales en el equilibrio L/V del sistema metanol/agua: (a) con disolución acuosa de nitrato sódico, (b) con disolución acuosa de cloruro de mercurio

Para el sistema agua/etanol el uso de bajas concentraciones de acetato potásico puede eliminar el azeótropo, como se ve en la figura 7.11



**Figura 7.11:** Efecto de la disolución de acetato potásico en el equilibrio L/V del sistema etanol/agua

## 7.6. Destilación con cambio de presión

La composición y temperatura de los azeótropos varían con la presión como se puede observar en la figura 7.12. Esta característica puede ser aprovechada para separar una mezcla azeotrópica trabajando con dos columnas a diferente presión.

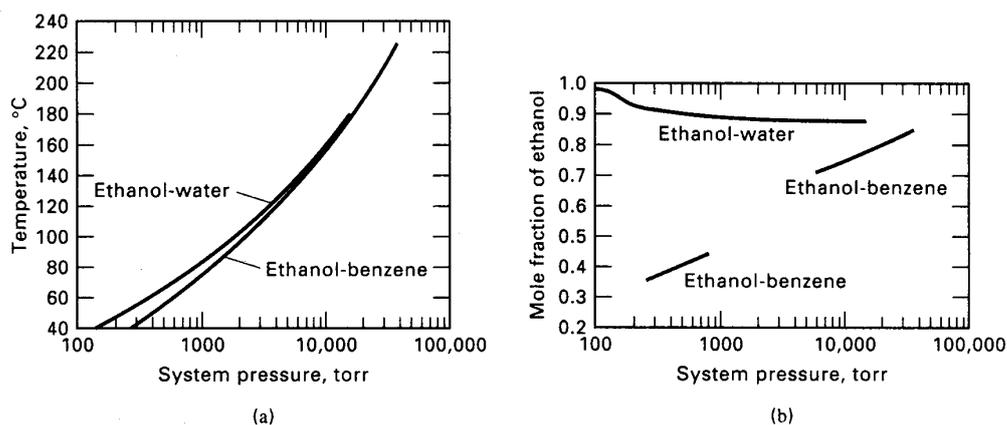


Figura 7.12: Efecto de la presión en la temperatura (a) y la composición (b) de azeótropos

La forma de hacerlo se muestra en la figura 7.13. La alimentación  $F$  junto con el destilado  $D_2$  —de composición cercana a la del azeótropo a  $P_2$ — de la segunda columna se introducen en la primera que trabaja a la presión menor  $P_1$ . De ésta se obtiene un destilado  $D_1$  con una composición próxima a la del azeótropo a  $P_1$  que se alimenta a la segunda columna de presión mayor, donde queda al otro lado del azeótropo, permitiendo separar el componente B puro por el fondo. De la primera columna se obtiene el componente A puro por el fondo. Como la temperatura de condensación en la segunda columna es mayor que la de ebullición en la primera, existe la posibilidad de acoplarlas térmicamente.

Se puede aplicar un procedimiento similar cuando el azeótropo es de máximo punto de ebullición según se indica en la figura 7.13-(c).

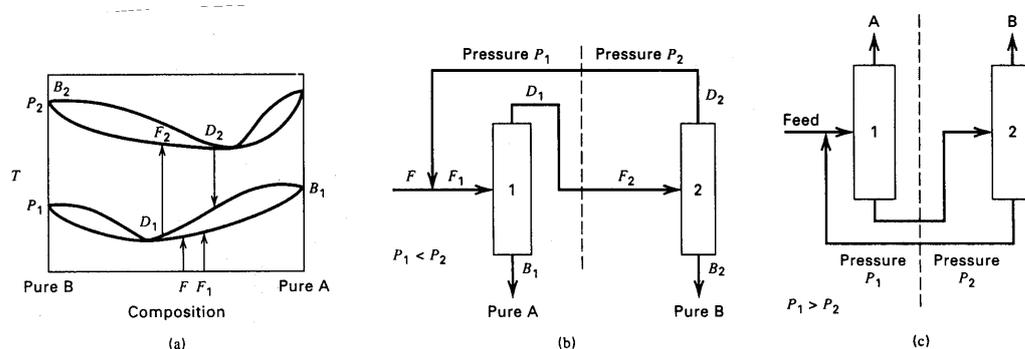


Figura 7.13: Destilación con cambio de presión

## 7.7. Destilación reactiva

Poder realizar en un mismo equipo la reacción y la destilación, *destilación reactiva*, es una posibilidad que presenta ciertas ventajas frente a la secuencia tradicional de reactor y columna:

- Aprovechar el calor de las reacciones exotérmicas para la destilación.
- Conseguir la conversión total incluso en reacciones reversibles, al poder eliminar los productos de la zona de reacción.
- Reducir el número de equipos y las separaciones posteriores.
- Evitar las restricciones a la separación que pueden imponer los azeótropos o líneas frontera.

En este apartado nos interesa la separación de mezclas azeotrópicas, lo que se puede conseguir introduciendo un componente adicional que reacciona, por ejemplo en una mezcla binaria, con el componente más pesado para formar un compuesto también más pesado, que no forma azeótropos. De esta forma se podría obtener el componente ligero puro por cabeza mientras por el fondo se tendría una mezcla del componente pesado, el añadido y el formado en la reacción. En otra columna se invierte la reacción para obtener el otro componente puro y regenerar el agente reaccionante. Por ejemplo, la adición de ter-butyl-benceno y un catalizador de cloruro de aluminio que reacciona con el m-xileno, se pueden reducir drásticamente los 500 platos que serían necesarios para separarlo en una destilación normal del p-xileno desde el 50 % al 99 % de pureza.

## 7.8. Destilación azeotrópica homogénea

Una de las técnicas para separar una mezcla azeotrópica es la adición de un agente separador («*entrainer*») que hace posible la separación y que puede ser después regenerado.

Para estudiar este tipo de destilación consideraremos una mezcla binaria azeotrópica distinguiendo dos casos según se crucen o no líneas frontera en el sistema ternario.

### 7.8.1. Separaciones sin atravesar líneas frontera

Los requisitos del agente separador para que los dos componentes originales estén en la misma región del diagrama y su azeótropo sea origen o final de una línea de destilación son:

1. La mezcla original forma azeótropo de mínimo punto de ebullición
  - Punto de ebullición intermedio sin formar azeótropos o,
  - punto de ebullición inferior a los otros dos formando un azeótropo de máximo punto de ebullición —pero no el máximo en el sistema— con el componente de menor punto de ebullición.
2. La mezcla original forma azeótropo de máximo punto de ebullición
  - Punto de ebullición intermedio sin formar azeótropos o,

- punto de ebullición superior a los otros dos formando un azeótropo de mínimo punto de ebullición —pero no el mínimo en el sistema— con el componente de mayor punto de ebullición.

Para el caso del azeótropo de mínimo punto de ebullición en la figura 7.14 se muestra el caso en el que se forma el azeótropo de máximo punto de ebullición y en la figura 7.15 el caso del agente separador con punto de ebullición intermedio.

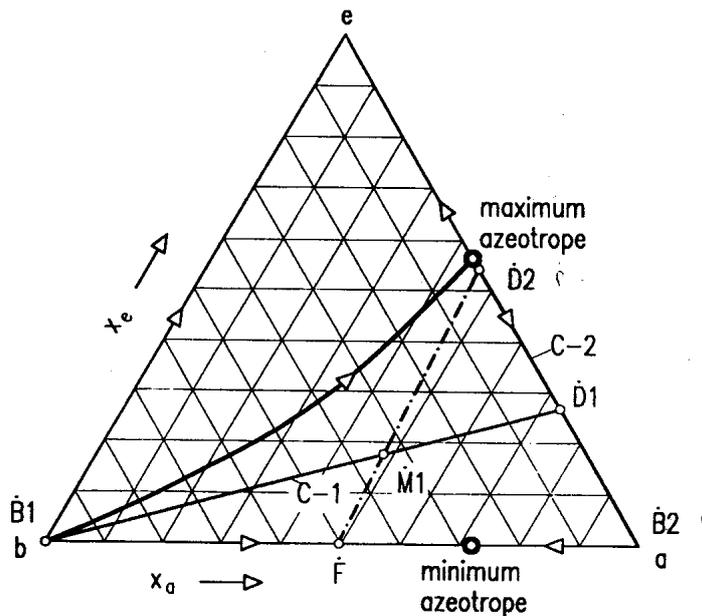


Figura 7.14: Destilación azeotrópica homogénea sin cruce de líneas frontera

### 7.8.2. Separaciones con cruce de líneas frontera

Los criterios de selección son en este caso:

1. La mezcla original forma azeótropo de mínimo punto de ebullición
  - Punto de ebullición inferior a todos los del sistema incluidos azeótropos o,
  - punto de ebullición intermedio, formando un azeótropo de mínimo punto de ebullición con el componente de menor punto de ebullición o,
  - punto de ebullición mayor, formando azeótropos de mínimo punto de ebullición con los dos componentes originales. Al menos uno de ellos tiene que tener un punto de ebullición inferior al del azeótropo de la mezcla original.
2. La mezcla original forma azeótropo de máximo punto de ebullición
  - Punto de ebullición superior a todos los del sistema incluidos azeótropos o,

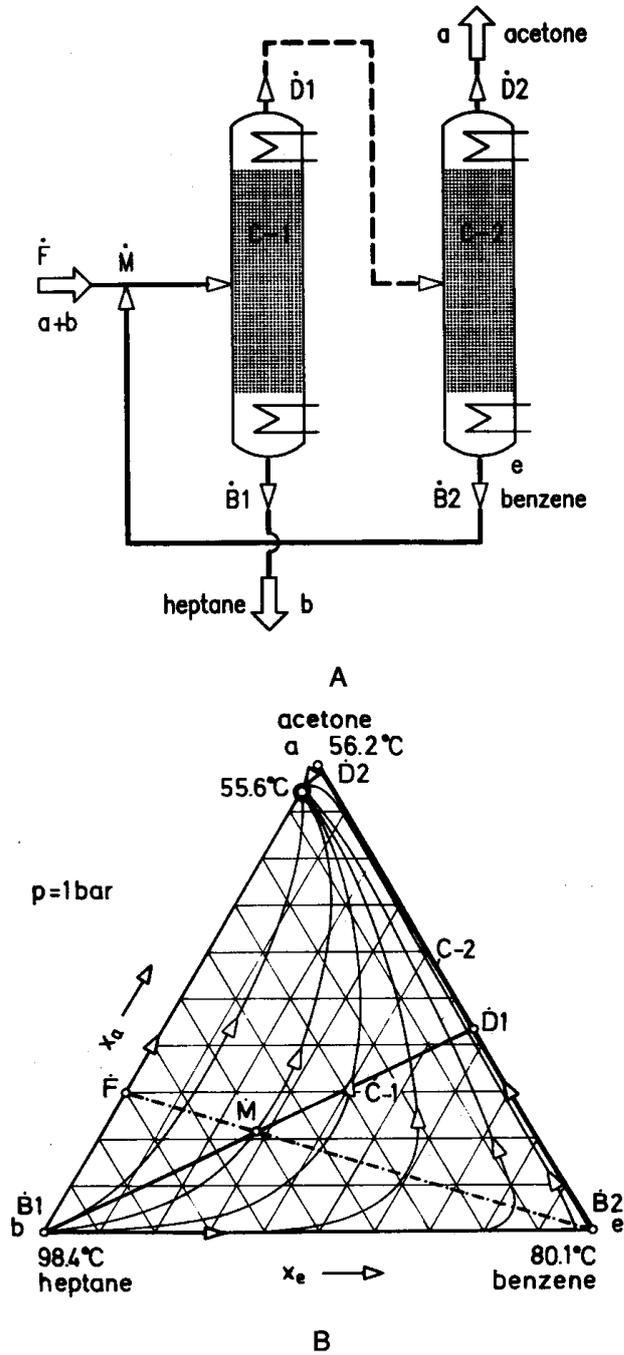
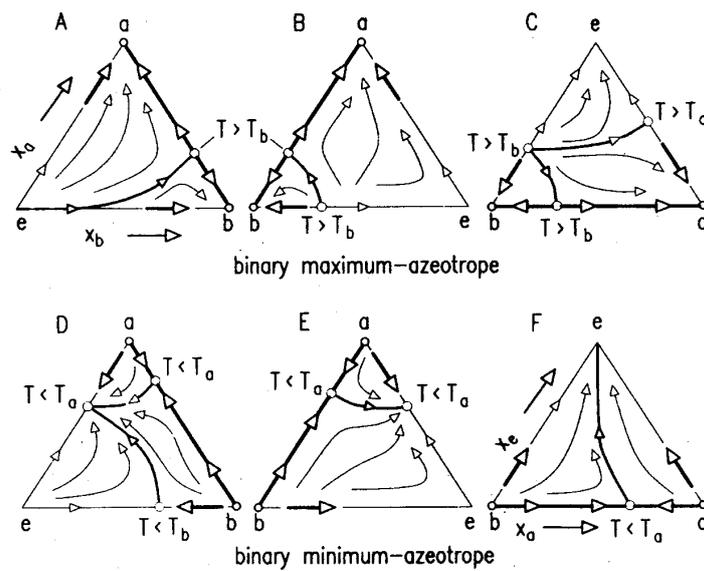


Figura 7.15: Destilación azeotrópica homogénea sin cruce de líneas frontera

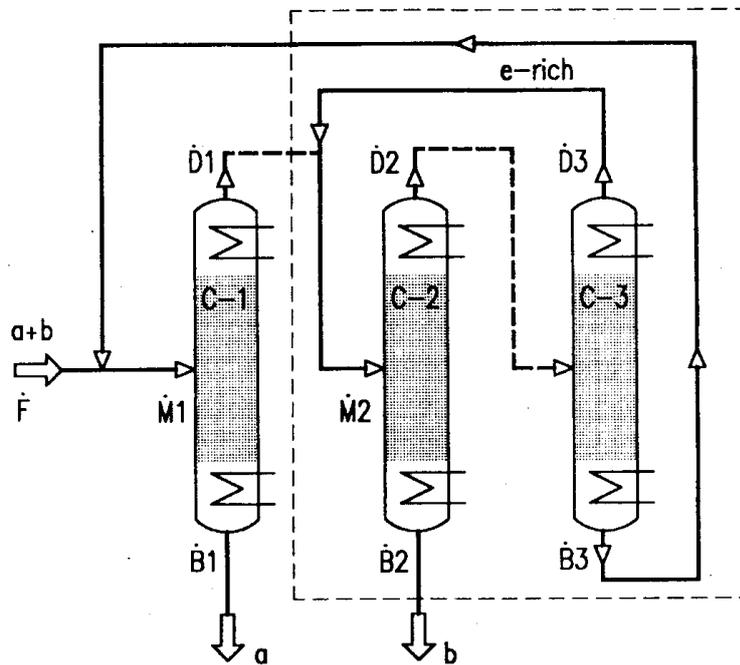
- punto de ebullición intermedio, formando un azeótropo de máximo punto de ebullición con el componente de mayor punto de ebullición o,
- punto de ebullición inferior, formando azeótropos de máximo punto de ebullición con los dos componentes originales. Al menos uno de ellos tiene que tener un punto de ebullición superior al del azeótropo de la mezcla original.

Estos criterios se muestran gráficamente en la figura 7.16. Obsérvese que los componentes originales son siempre ambos inicio o final de líneas de destilación.

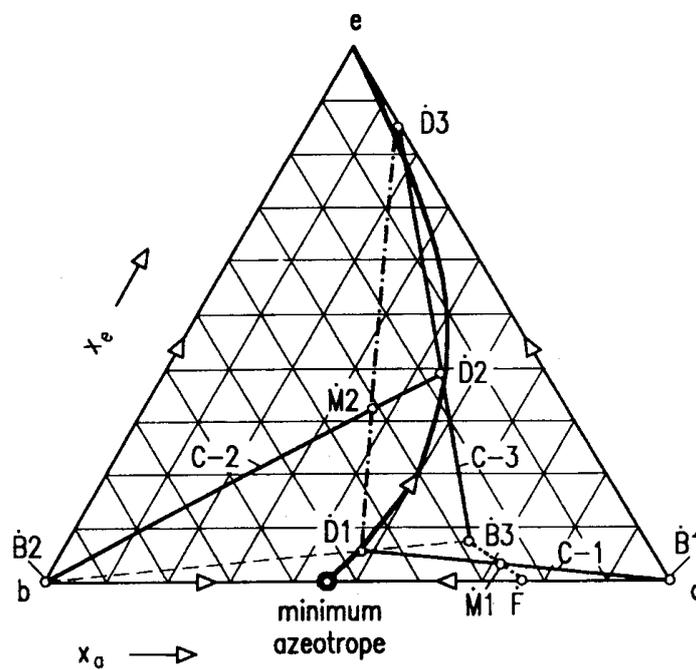


**Figura 7.16:** Criterios para selección de agente separador en destilación azeotrópica homogénea con cruce de líneas frontera

En la figura 7.17 se indica una forma de realizar la separación y la evolución en el diagrama triangular.



A



B

Figura 7.17: Destilación azeotrópica homogénea con cruce de líneas frontera

# Extracción líquido-líquido

# 8

En la extracción líquido-líquido, también conocida como extracción con disolventes, se separan los componentes de una mezcla líquida por medio del contacto con otro líquido inmiscible o parcialmente miscible. Los componentes se distribuyen de forma selectiva entre las dos fases líquidas permitiendo su separación.

La forma más simple —o a la que simplificamos otros problemas más complejos— es la de un sistema ternario compuesto por:

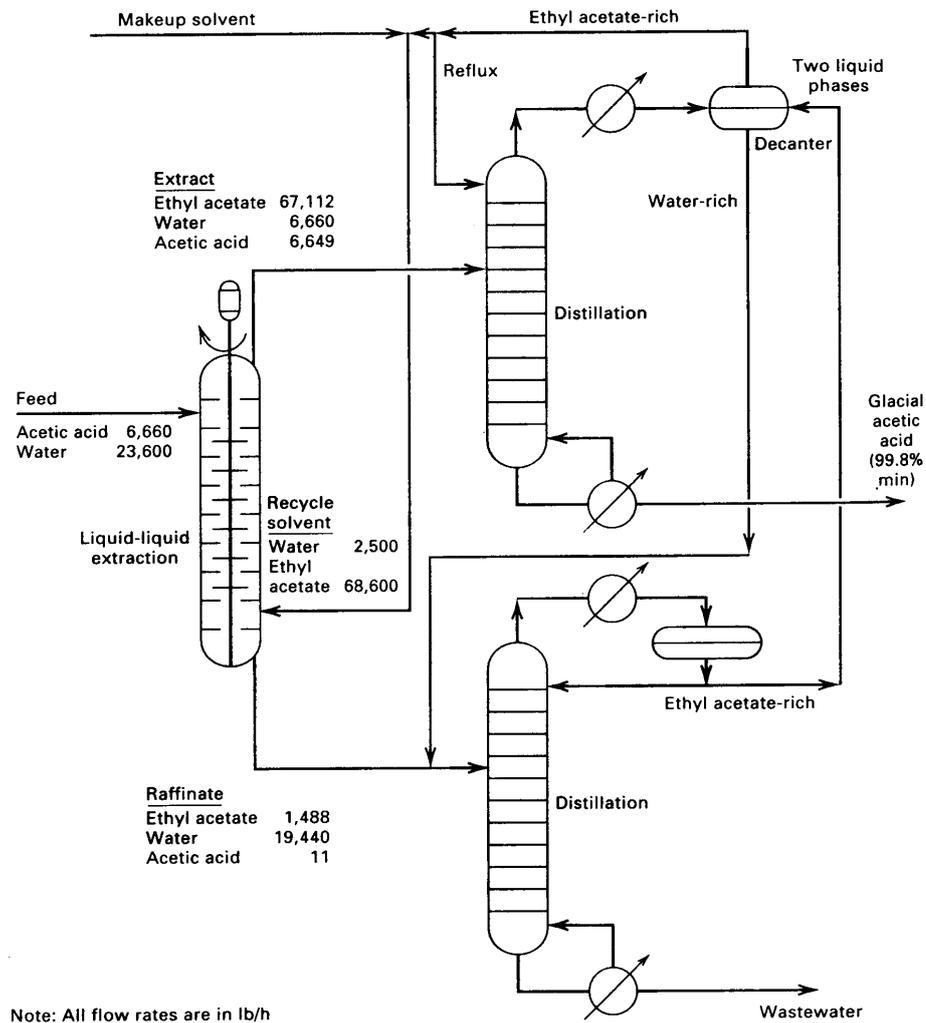
1. Solute, que es el que nos interesa separar.
2. Disolvente, el líquido que añadimos a la mezcla inicial.
3. Diluyente o portador («*carrier*»), el que acompaña al soluto en la mezcla inicial.

El disolvente y el diluyente son como mucho parcialmente miscibles y son los componentes mayoritarios de las dos fases formadas.

Un ejemplo que muestra las características típicas de esta operación es el de la concentración de ácido acético que se muestra en la figura 8.1. Se trata de obtener ácido acético glacial —pureza mínima del 99,8% peso— a partir de una disolución acuosa que en este caso contiene un 22%p de ácido. Para ello se lleva a cabo la extracción del mismo con acetato de etilo en contracorriente en una columna de tipo RDC («*Rotating-Disk Contactor*»). El ácido acético pasa mayoritariamente a la fase orgánica y sale de la columna en la corriente que se conoce como *extracto*. La corriente acuosa que sale por el fondo de la columna, el *refinado*, es fundamentalmente el diluyente con el soluto que no se ha extraído.

En este proceso podemos distinguir elementos comunes en otras unidades de extracción líquido-líquido:

- La elección de la extracción con disolventes frente a otras alternativas como la destilación —el punto de ebullición del ácido acético es 118°C— se decide por la baja concentración del soluto. En la destilación deberíamos evaporar una gran cantidad de agua por unidad de acético, lo que no es interesante desde el punto de vista económico a partir de cierta concentración (50%).



**Figura 8.1:** Extracción líquido-líquido y unidades auxiliares en la obtención del ácido acético glacial

- Son necesarias otras unidades de separación adicionales, en este caso destilaciones, para separar el soluto del disolvente y el disolvente del diluyente.
- Es necesario hacer un aporte de disolvente («makeup») para compensar las pérdidas en el producto y el agua residual. Estas pérdidas suponen a su vez un problema y/o coste de tratamiento de efluentes.
- Desde esta perspectiva de las separaciones adicionales necesarias, se rebaja la ventaja económica de la extracción L-L.

Para el equilibrio líquido-líquido no existe una teoría tan desarrollada como en el líquido-vapor, pero los datos experimentales se pueden correlacionar con modelos de coeficiente de actividad semiempíricos tales como NRTL y UNIQUAC. Debido a este menor conocimiento y el efecto de componentes minoritarios es frecuente —y conveniente— el paso por planta piloto.

Hay aplicaciones de la extracción líquido-líquido en diferentes sectores:

- **Petróleo.** Separación de compuestos por características químicas en vez de por diferencias en presión de vapor, como parafinas de aromáticos de peso molecular parecido en unidades de BTX.
- **Farmacia.** Separación de antibióticos como la penicilina y la eritromicina, y productos naturales como la vitamina A del aceite de hígado con propano.
- **Metalurgia.** Recuperación de metales.
- **Nuclear.** Concentración y enriquecimiento de uranio (CHEMEX).
- **Inorgánica.** Como la separación de ácido fosfórico, con alto punto de ebullición, de soluciones acuosas.

Esta operación es preferida frente a la destilación en los siguientes casos:

- Componentes diluidos.
- Componentes con alto punto de ebullición relativamente diluidos.
- Componentes que se degradan a alta temperatura.
- Separaciones por características químicas, frente a volatilidad relativa.
- Azeótropos o sistemas con puntos de ebullición muy próximos.

## 8.1. Equilibrio de fases en sistemas líquido/líquido

En sistemas donde hay varias fases líquidas (habitualmente dos) los componentes se reparten de forma desigual en el equilibrio, lo que podemos explotar para su separación. Por ejemplo, cuando mezclamos una disolución acuosa de ácido acético con acetato de etilo debido a su inmiscibilidad se obtienen dos fases líquidas. De la fase acuosa se transfiere ácido y muy poca agua a la fase orgánica, con lo que hemos conseguido cambiar en cierto grado la relación de componentes en la solución acuosa.

Para sistemas ternarios es posible representar los datos del equilibrio en distintos tipos de diagramas en los que se pueden realizar cálculos de forma gráfica. Cuando el sistema tiene más componentes —como ya se ha mencionado para el caso de L/V— esto es más difícil, siendo en general necesario recurrir al cálculo algebraico que es similar en la forma al estudiado en el del equilibrio L/V pero con algunas peculiaridades importantes:

- Se usan modelos de coeficiente de actividad en ambas fases que sean capaces de representar el equilibrio L/L (por ejemplo: NRTL-Renon y UNIQUAC).
- La dependencia con la composición de la relación de equilibrio es muy fuerte, por lo que los métodos anteriores convergen muy lentamente o no convergen.
- Aunque se puede tratar de operaciones adiabáticas, lo que implica el uso del balance de energía, no es infrecuente que las dos alimentaciones estén a parecida temperatura y se pueda simplificar al caso isoterma.

A continuación se describen diversas formas de representar los datos del equilibrio L/L ternario.

### Diagramas triangulares equiláteros

Sobre el estudiado diagrama triangular para las composiciones en peso se indican las propiedades del equilibrio para el sistema etilenglicol-agua-furfural (figura 8.2) a una temperatura de 25°C y presión atmosférica (nótese que ambas están fijadas).

El furfural se puede usar para separar el glicol de una solución acuosa, ya que agua y furfural son bastante inmiscibles. El etilenglicol es totalmente miscible, tanto con el agua como con el furfural. Llamaremos soluto al componente que se separa, disolvente al que se añade para crear una nueva fase y separarlo, y diluyente o portador a aquél del que queremos separar el soluto. La fase rica en disolvente se llama *extracto* y la fase rica en diluyente *refinado*.

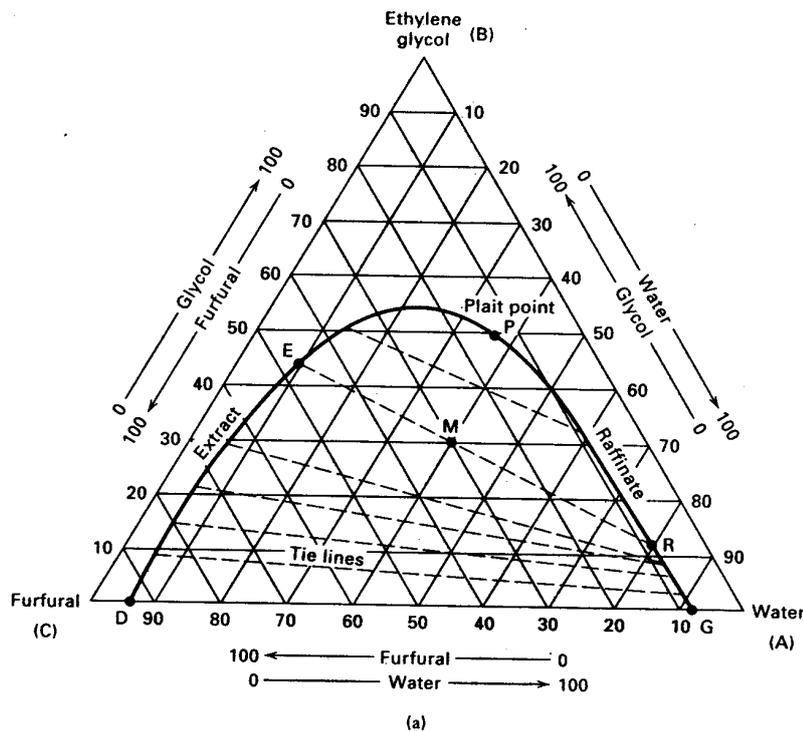


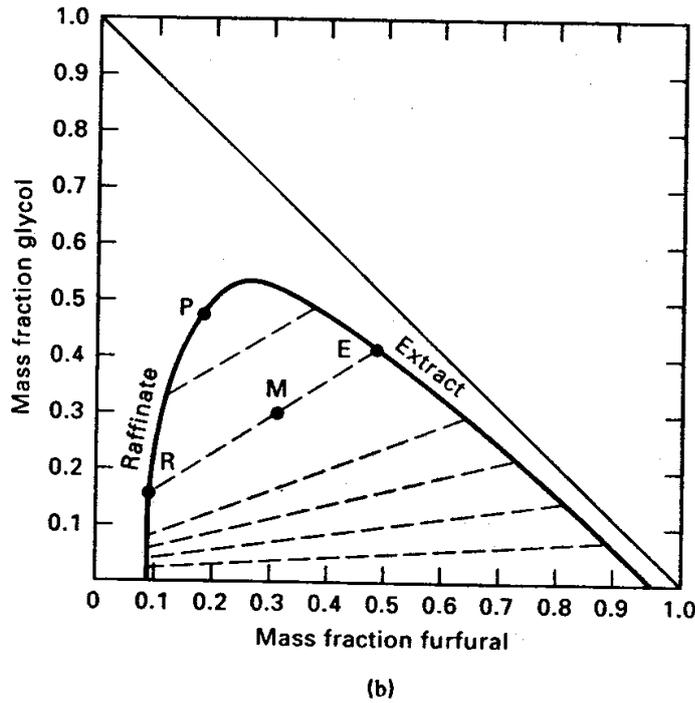
Figura 8.2: Equilibrio L/L. Diagrama triangular equilátero

En el diagrama encontramos una curva (de saturación) en forma de campana que es el lugar geométrico de las concentraciones de las fases en equilibrio. Los puntos interiores a la curva representan mezclas que forman dos fases, mientras que los que están fuera representan mezclas con sólo una. La curva está dividida en dos por un *punto crítico (plait point)* en el que las composiciones de las dos fases se igualan, desapareciendo el equilibrio bifásico. Por debajo de este punto las *rectas de reparto (tie lines)* unen las composiciones de fases en equilibrio.

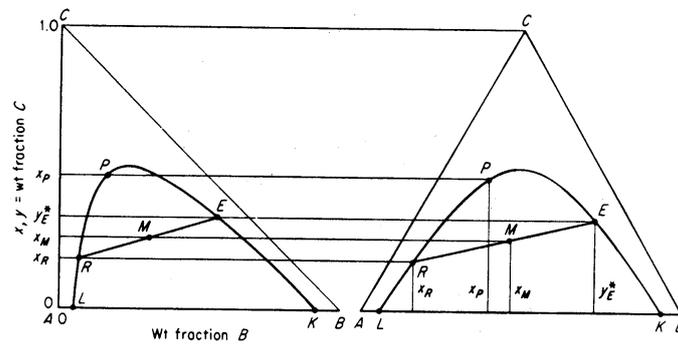
Por ejemplo, para una mezcla de composición global representada por el punto *M*, que está dentro de la curva de saturación, se tienen dos fases líquidas cuya composición se determina con la recta de reparto que pasa por *M*: *E* para una fase y *R* para la otra. Las cantidades de cada una se calculan por la regla de la palanca. Desde el punto de vista de la separación se observa que de *M* a *R* se ha bajado la composición de etilenglicol en la fase acuosa a menos de la mitad.

**Diagrama triangular rectangular**

En la figura 8.3 se incluyen los datos de equilibrio para el mismo sistema ternario. Este diagrama es similar al anterior (ver la relación en la figura 8.4) con la única diferencia de poder cambiar la escala de los ejes y ser de más fácil lectura.



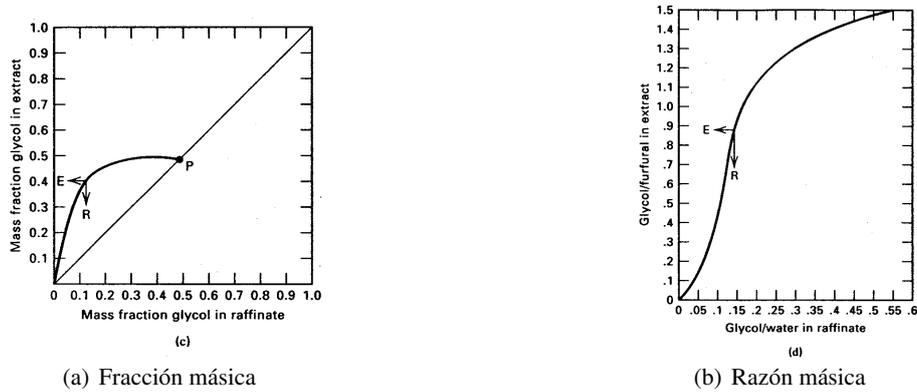
**Figura 8.3:** Equilibrio L/L. Diagrama triangular rectangular



**Figura 8.4:** Equilibrio L/L. Relación entre diagramas triangulares

**Curvas de reparto**

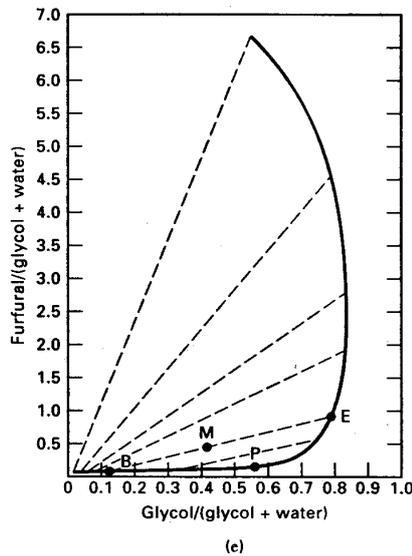
Las curvas de distribución o reparto (figura 8.5) son simplemente la representación en coordenadas rectangulares de las concentraciones del soluto en las dos fases. Como su nombre sugiere, es la traslación a estas coordenadas de los extremos de las rectas de reparto.



**Figura 8.5:** Curvas de reparto para equilibrio L/L

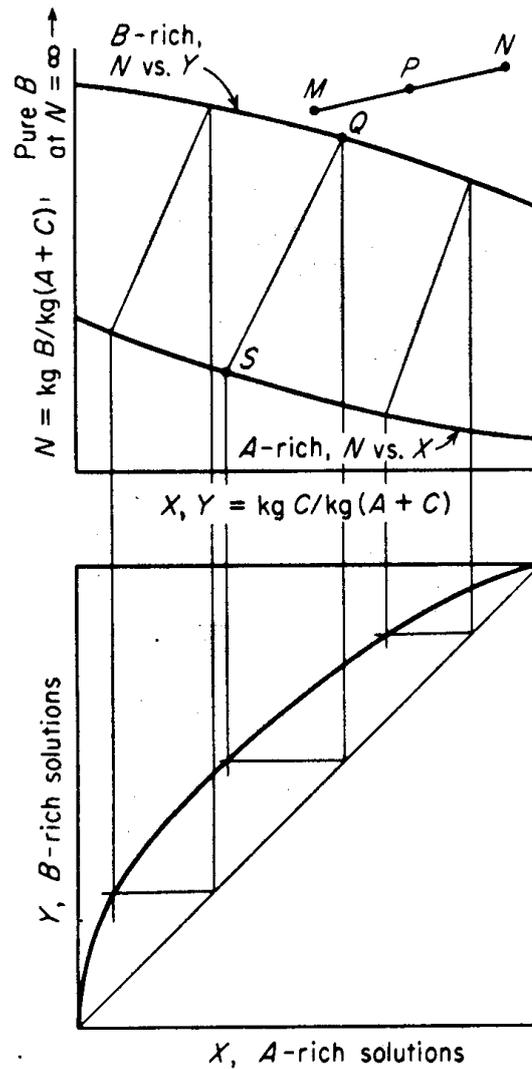
**Diagrama de Janecke**

En este diagrama (figura 8.6) se representa en abscisas la concentración del soluto en base libre de disolvente ( $x'_s, y'_s$ ) y en ordenadas la del disolvente en base libre de disolvente ( $x'_d, y'_d$ ). Igual que en los triangulares hay una curva de saturación y rectas de reparto.



**Figura 8.6:** Equilibrio L/L. Diagrama de Janecke

Estos diagramas son los equivalentes a los de entalpía-composición del equilibrio L/V, (ver figura 2.11) lo que resulta más evidente para el caso de dos pares de componentes parcialmente inmiscibles (figura 8.7). En extracción, las dos fases se forman por la adición del disolvente, mientras que en destilación (equilibrio L/V) por aporte de calor, siendo ambos ‘agentes separadores’, de masa o energía, los que están —por unidad de masa de la suma de los componentes que se quiere separar— en el eje de ordenadas.



**Figura 8.7:** Equilibrio L/L. Diagrama de Janecke y curva de reparto (en base libre de disolvente)

A partir de las rectas de reparto se puede obtener un diagrama de distribución *con composiciones en base libre de disolvente* similar al  $xy$  del equilibrio L/V. La aplicación de la regla de la palanca se hace también sobre las masas de cada mezcla sin disolvente.

### Tipos de sistemas

El tipo más común en sistemas de extracción es el de tres componentes con dos parcialmente miscibles, siendo el soluto totalmente miscible con los dos. Las rectas de reparto suelen tener una inclinación que favorece la concentración del soluto en uno de las fases. Aunque está inclinación varía según el rango de composiciones, no suele cambiar el sentido de la inclinación. En algunos sistemas (por ejemplo, benceno-agua-isopropanol) sí lo hace, pasando por una recta de reparto horizontal. Este fenómeno se llama *solutropía*.

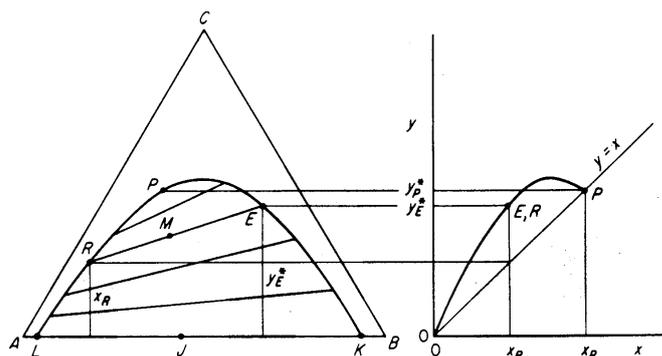


Figura 8.8: Equilibrio L/L. Dos componentes parcialmente miscibles

En otro tipo de sistemas menos habitual hay dos pares de componentes que son parcialmente solubles. Estos pueden adoptar distintas formas una de las cuales se muestra en la figura 8.9, donde las curvas de saturación y las rectas de reparto son continuas.

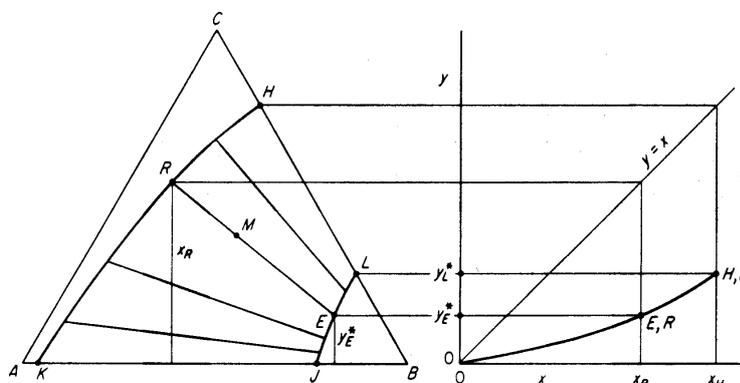


Figura 8.9: Equilibrio L/L. Dos pares de componentes parcialmente miscibles

### Efecto de la temperatura y la presión

La influencia de la temperatura en el equilibrio líquido de un sistema ternario se muestra en el diagrama tridimensional de la figura 8.10. A mayor temperatura la solubilidad mutua aumenta pudiéndose llegar a un punto dónde sólo queda una fase líquida. También puede influir en la inclinación de las rectas de reparto.

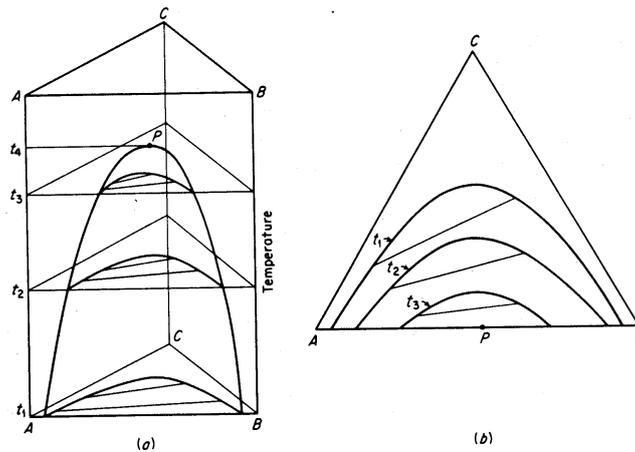


Figura 8.10: Equilibrio L/L. Efecto de la temperatura

Cuando el sistema es de dos pares de componentes parcialmente miscibles el aumento de la temperatura puede hacer que en un rango de la misma sólo queden dos componentes con inmiscibilidad parcial.

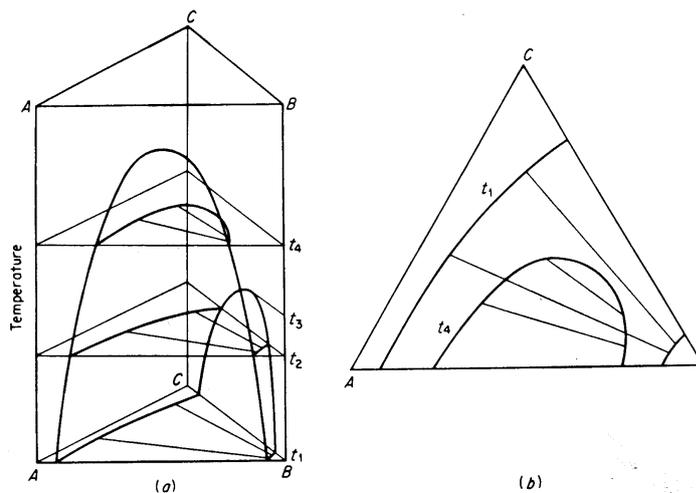


Figura 8.11: Equilibrio L/L

### Cálculo gráfico del equilibrio

La aplicación de los elementos de operación para los diagramas triangulares permiten calcular las composiciones y caudales en equilibrio en una etapa de extracción.

Situando los puntos del disolvente y la alimentación calculamos el punto suma  $M$ . Si cae en la zona bifásica, la recta de reparto que pasa por él nos da las concentraciones del extracto y refinado, cuyos caudales se determinan por la regla de la palanca. En la figura 8.12 se hace en un diagrama equilátero y en la figura 8.13 en uno rectangular.

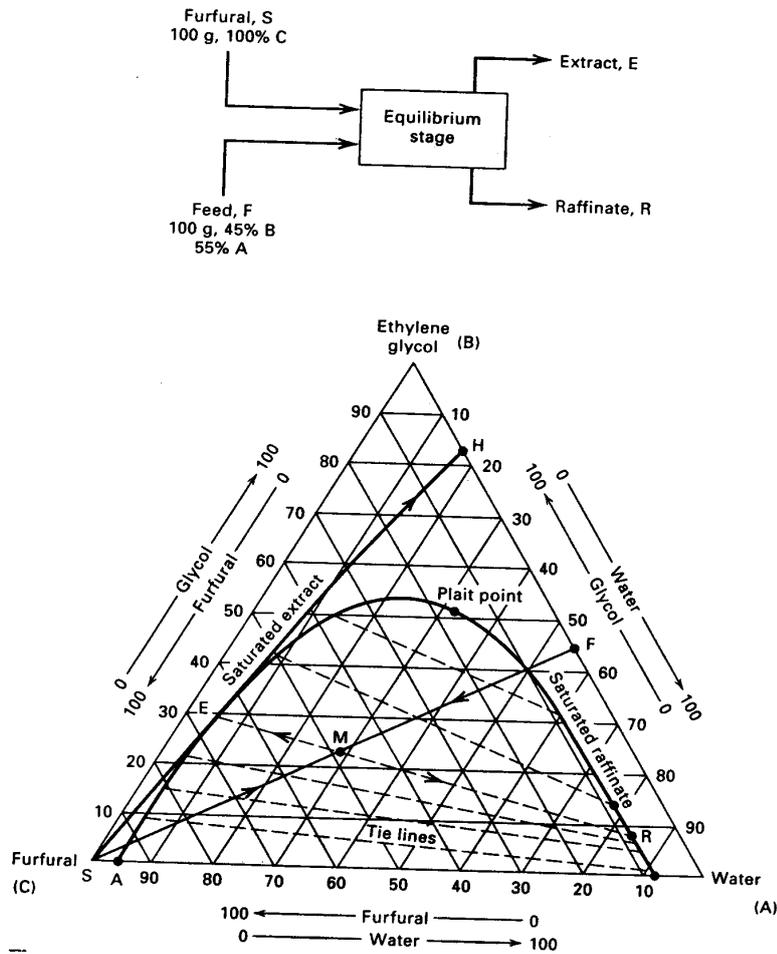


Figura 8.12: Cálculo de equilibrio L/L en diagrama triangular

El procedimiento es similar para el diagrama de Janecke (figura 8.14), pero hay que tener en cuenta que la regla de la palanca se aplica sobre las masas libres de disolvente.

Los diagramas de reparto no dan información suficiente para el cálculo de equilibrio, pues son equivalentes a la relación de equilibrio para uno solo de los componentes. En el caso del diagrama de reparto que se puede deducir en base libre de disolvente del diagrama de Janecke (figura 8.15), cuando la alimentación no contiene disolvente, se puede ver la equivalencia con el cálculo de equilibrio L/V en el diagrama  $xy$ , sustituyendo el calor por el disolvente como agente separador.

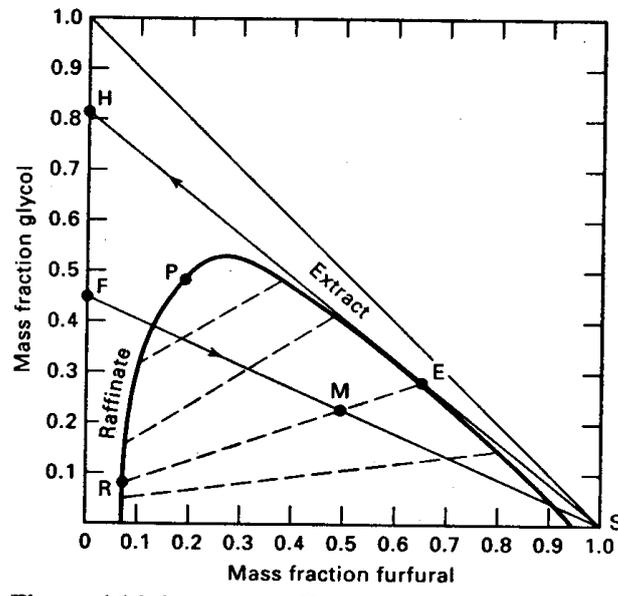


Figura 8.13: Cálculo de equilibrio L/L en diagrama triangular

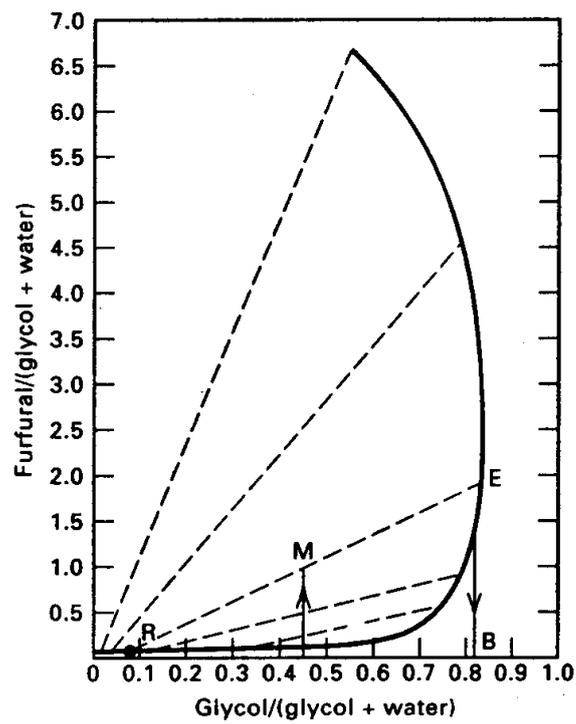


Figura 8.14: Cálculo de equilibrio L/L en diagrama de Janecke

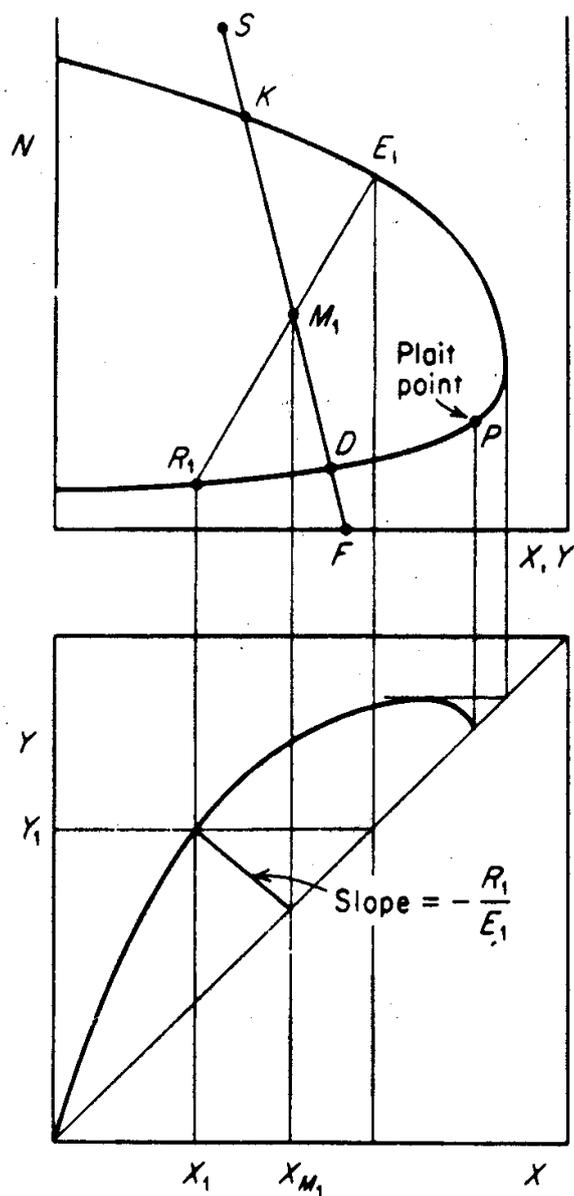
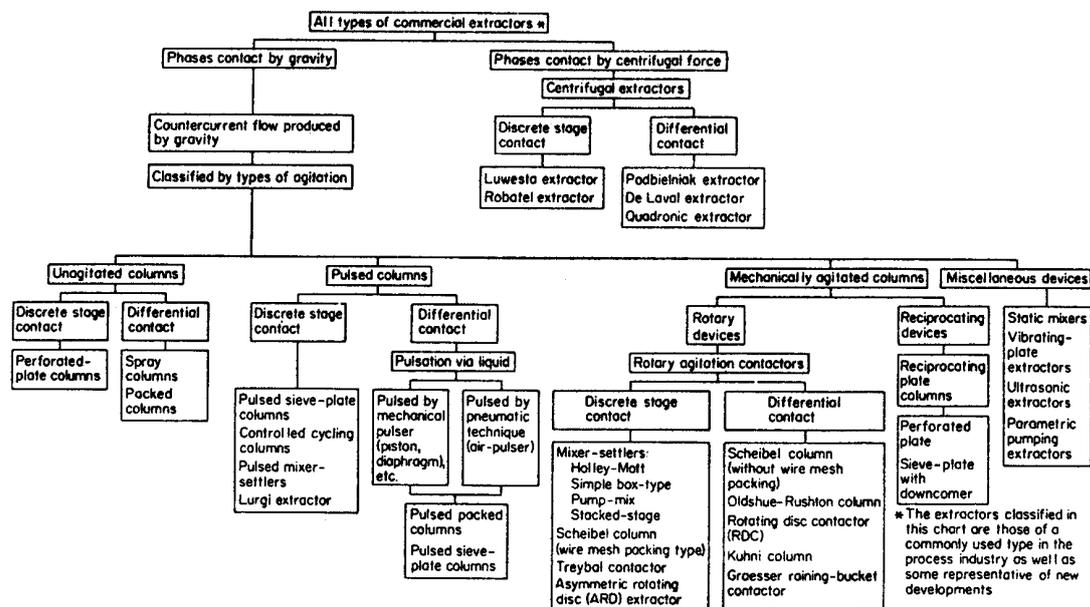


Figura 8.15: Cálculo de equilibrio L/L en diagrama de Janecke. Diagrama de reparto

## 8.2. Equipos

Hay una gran variedad de equipos para la extracción líquido-líquido. En el cuadro 8.1 se recoge una clasificación, de la que se describirán sucintamente los más importantes.



Cuadro 8.1: Clasificación de equipos de extracción L-L

Entre las razones para la selección de un equipo podemos destacar la diferencia en densidad de las dos fases y la viscosidad. Para densidades suficientemente diferentes y viscosidades bajas, la acción de la gravedad puede ser suficiente para un buen contacto. En caso contrario es necesario el aporte de energía mecánica —aunque el flujo de las fases siga siendo por gravedad.

Para el dimensionamiento de los equipos es prácticamente siempre necesario contar con datos experimentales. En cualquier caso la dificultad de la separación se evalúa con la determinación del número de etapas teóricas. La relación con el tamaño del equipo, para el caso de columnas, puede venir expresada como en el caso de la destilación por la altura equivalente de una etapa teórica (*HETS*, *Height Equivalent to a Theoretical Stage*).

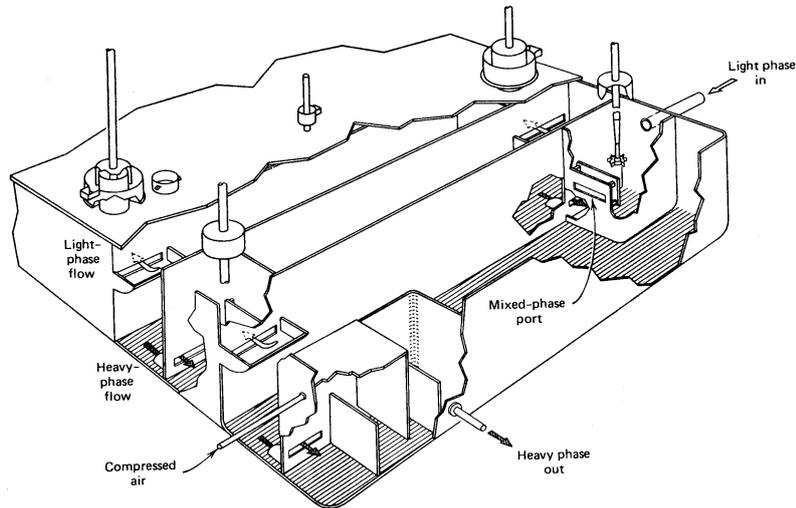
### 8.2.1. Mezcladores-sedimentadores

Como su nombre indica, estos equipos constan una o varias etapas —normalmente dispuestas para flujo en contracorriente— en cada una de las cuales tras la mezcla de las dos fases líquidas por medios mecánicos se procede a la separación por decantación. La mezcla se puede hacer con agitador en un recipiente, en una bomba, etc. La decantación se suele hacer en un recipiente horizontal.

En estas unidades se puede dar el problema de formación de emulsiones en los mezcladores cuando la agitación es tan intensa que se forman gotas de la fase dispersa con tamaños menores que  $1\ \mu\text{m}$ . Esto puede hacer necesario el uso de coalescedores o centrífugas para la separación de las fases, en lugar de un simple decantador. (Otros sistemas heterogéneos parecidos a las emulsiones son las suspensiones

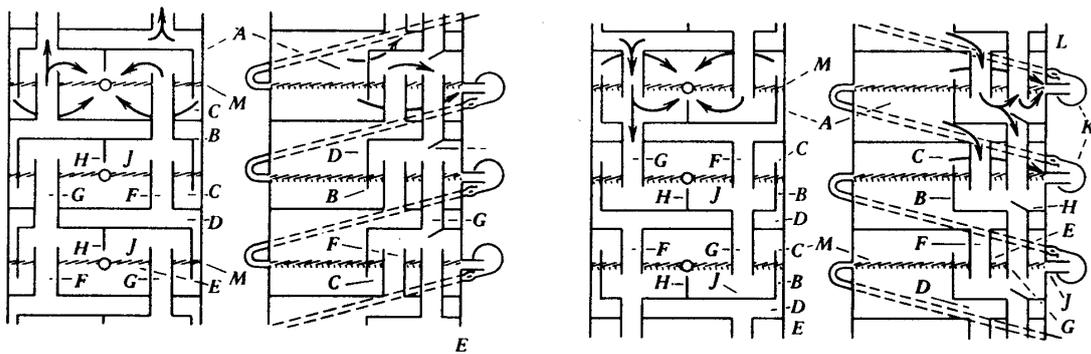
donde la fase dispersa es un sólido, o las espumas en las que es un gas. En los aerosoles la fase continua es un gas y la dispersa un líquido).

Los mezcladores-sedimentadores se aproximan bastante a una etapa de equilibrio, obteniéndose rendimientos respecto a éstas del 80-90 %.



**Figura 8.16:** Sistema de mezcladores-sedimentadores

Con el fin de ahorrar equipos y energía en el trasiego de una etapa a otra se han propuesto diversos diseños como los que se muestran en la figuras 8.16 y 8.17. Ésta última, los extractores Lurgi, tienen la característica distintiva de estar apilados verticalmente, lo que no es muy frecuente. Además la mezcla se hace en unas bombas que son movidas por el mismo eje.



**Figure 5.** (a) Front and side view of extractor if light phase is recycled. (b) Front and side view of extractor if heavy phase is recycled. Legend: A, settling chamber; B, draw-off, partition; C, outlet, straight-through phase; D, outlet, recycled phase; E, draw-off chamber; F, pipe for returning the recycled phase; G, pipe for straight way of the recycled phase; H, bypass preventer; J, draw-off nozzle; K, pump; L, butterfly valve; M, phase interface level.

**Figura 8.17:** Extractor Lurgi con mezcladores-sedimentadores

### 8.2.2. Columnas sin agitación

Se pueden utilizar columnas similares a las de destilación o absorción para la extracción líquido-líquido, pero es necesario que la viscosidad sea pequeña y la diferencia de densidades grande. Por oposición a aquellas en las que se utiliza energía para mejorar el contacto, las clasificamos como no agitadas. Consideraremos los tres tipos representados en la figura 8.18.

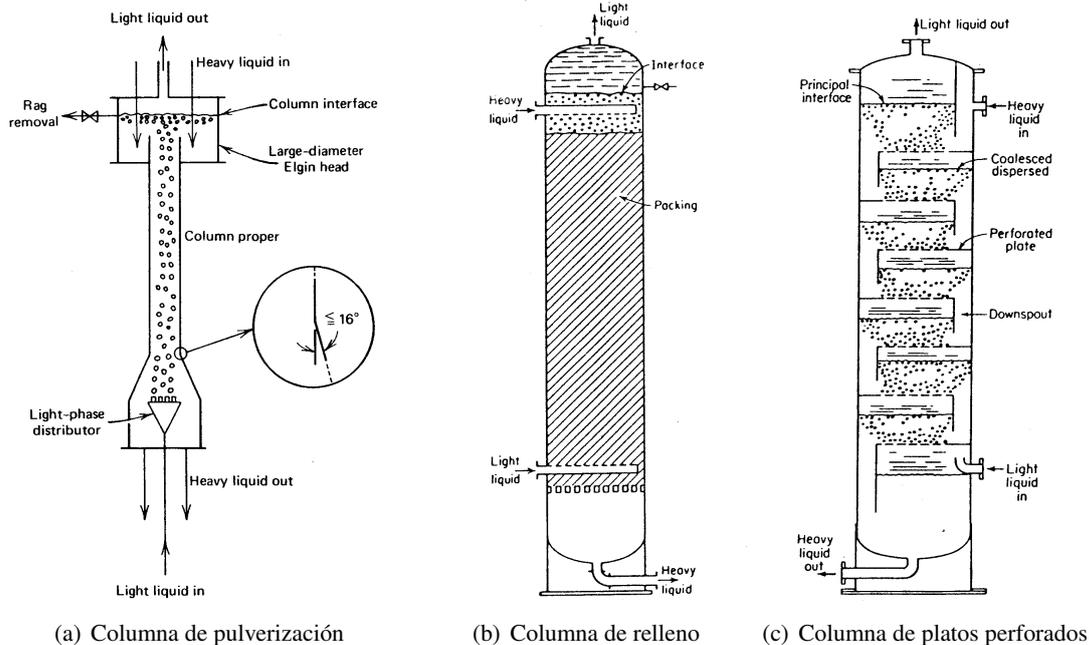


Figura 8.18: Columnas sin agitación

#### Columnas de pulverización (*spray*)

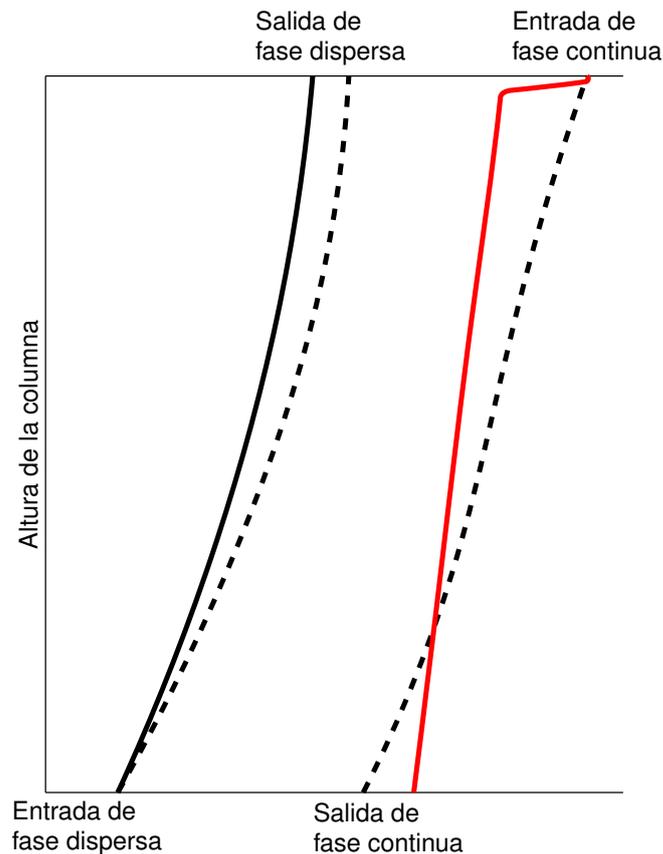
Consisten en columnas con una fase continua donde la otra se dispersa en gotas. Tanto la fase pesada como la ligera pueden ser la fase dispersa. Son sencillas y baratas pero proporcionan poca separación, por lo que no son muy usadas.

En estas columnas hay mucha *dispersión axial* («back-mixing») en la fase continua y algo menos en la dispersa. Este fenómeno, cuyo efecto fundamental es que hay menos diferencia de concentraciones a lo largo de la columna y por tanto menos separación, está producido por varios factores:

- Difusión por el gradiente axial de concentraciones en la fase continua.
- Circulación y arrastres de la fase dispersa y continua.
- Diferentes tiempos de residencia en función del tamaño de gota.

En el caso extremo se tendría mezcla total con composición homogénea.

En la figura 8.19 se muestra esquemáticamente el efecto de la dispersión axial, supuesta únicamente en la fase continua. Cuando se tiene flujo pistón en la columna el perfil de concentraciones es el de la línea de trazos para la fase continua. Pero cuando hay dispersión axial —línea continua— la concentración a lo largo de la columna tiende a homogeneizarse, produciéndose un salto importante en las concentraciones a la entrada. Al ser menor la diferencia de concentraciones con la fase dispersa disminuye la transferencia de materia y las concentraciones a la salida son peores.



**Figura 8.19:** Dispersión axial

### Columnas rellenas

El uso de relleno reduce la dispersión axial y ayuda a la mejora de la transferencia de materia, por ejemplo con la formación de gotas más pequeñas en la fase dispersa. No proporcionan muchas etapas de equilibrio de separación.

### Columnas de platos perforados

Las columnas de platos perforados son similares a las de destilación pero no tienen vertedero y en función de si la fase dispersa es la pesada o la ligera, tienen un aspecto igual o invertido respecto a las bajantes y el flujo de gotas. La separación entre platos es menor, entre 10 y 15 cm. Como en las de

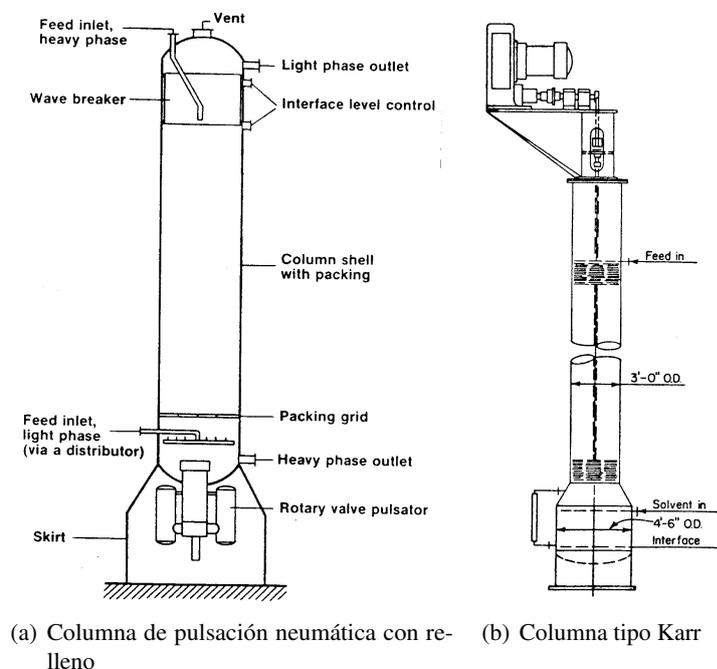
destilación, también puede haber inundación y goteo. Una característica diferencial, común con otros equipos de extracción, es la acumulación de suciedad en la interfase.

La compartimentación en etapas reduce significativamente la dispersión axial y la continua formación y coalescencia entre platos de las gotas aumenta la transferencia de materia.

### 8.2.3. Columnas pulsantes (o pulsadas)

Cuando la tensión interfacial es alta —lo que hace difícil la dispersión para generar una mayor área de interfase—, la diferencia de densidades es pequeña —reduciendo la velocidad relativa entre ambas fases— o las viscosidades altas —dificultando el flujo y la transferencia de materia— la fuerza gravitatoria resulta insuficiente para crear las condiciones de área de interfase, turbulencia y difusión necesarias para la separación. Por ello se recurre al aporte de energía por medio de pulsación o agitación.

La pulsación es un movimiento alternativo rápido y de una amplitud pequeña provocado en los líquidos. Hay varias formas de conseguirlo.



**Figura 8.20:** Columnas pulsantes

#### Pulsación externa

Con columnas como las anteriores —pulverización, platos o relleno— se puede producir externamente el pulso por medios mecánicos o neumáticos (figura 8.20(a)). La pulsación puede suponer incrementos en la transferencia de materia del orden del 30 %.

Esta disposición se ha usado en la industria nuclear para el procesamiento del combustible, donde se necesita aumentar la eficacia para reducir los tamaños de columnas que deben estar aisladas y eliminar

las partes móviles internas —y por tanto el difícil mantenimiento— por los problemas de la radiactividad. Aunque fueron ampliamente usadas en el pasado parece que los problemas mecánicos y la dificultad de transmitir los pulsos en volúmenes grandes han reducido su aplicación.

### **Pulsación interna**

En las columnas de tipo Karr (figura 8.20(b)) o VPE («*vibrating-plate extractor*») la pulsación se consigue mediante el movimiento de vibración vertical de un eje con platos perforados, por ejemplo dos veces por segundo con amplitud de dos cm. En las tipo Karr los platos tienen un porcentaje amplio de perforaciones (60%) y se pueden disponer placas anulares en diferentes puntos de la columna para reducir la dispersión axial. En las VPE el área y el tamaño de las perforaciones es menor, salvo en orificios de mayor tamaño por donde pasa la fase continua. También el movimiento de vibración puede ser más complejo con dos ejes que se mueven desfasados.

### **8.2.4. Columnas con agitadores rotativos**

La forma más usada en la industria de aportar la energía necesaria para la dispersión es la de los agitadores rotativos axiales dentro de la columna. Hay varios modelos de columnas con estas características que permiten alojar un número importante de etapas de equilibrio —en relación con los mezcladores-sedimentadores— en un equipo único de altura razonable —al conseguirse pequeñas HETS— y sin proliferación de bombas, tuberías y otros equipos auxiliares.

#### **Scheibel**

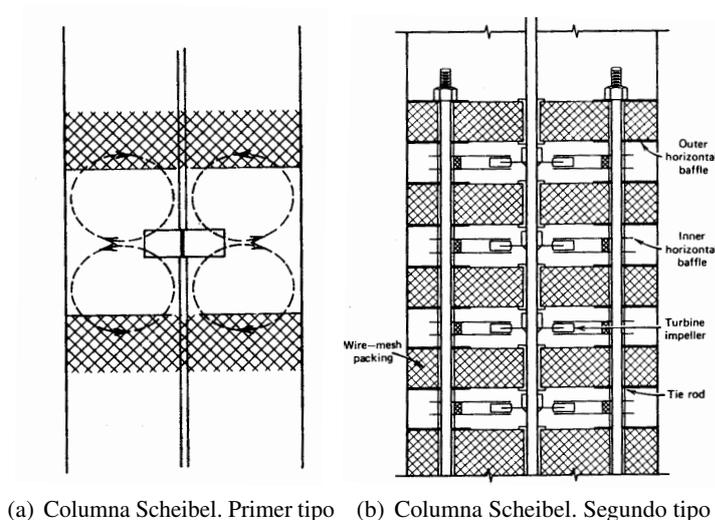
Son las primeras de importancia industrial y ha ido evolucionando con el tiempo. Las del primer tipo (figura 8.21(a)) tienen un eje con turbinas a diferentes alturas para producir la dispersión y zonas entre ellas con lana metálica para la coalescencia —de un material que sea mojado por la fase dispersa— que evitan la dispersión axial.

En el segundo tipo (figura 8.21(b)) se añaden placas anulares internas —entre las que se ubican las palas de las turbinas— y externas —conteniendo los coalescedores— para mejorar los flujos de las fases con el fin de conseguir mejor agitación y menos dispersión axial. Cuando la tensión interfacial es alta o los líquidos son muy viscosos se puede quitar la lana metálica.

El tercer tipo (figura 8.22(a)) permite montar y extraer —para mantenimiento— el eje con las turbinas sin el resto de elementos internos, lo que resulta necesario en columnas de diámetros superiores a 1,5 m, y no era posible en los tipos anteriores.

#### **Oldshue-Rushton**

Las columnas llamadas extractores Oldshue-Rushton por ser los primeros en usarlas —hay otros similares, como el extractor *Mixco*— tienen también un eje con varias turbinas separadas por placas anulares habiendo también cuatro deflectores verticales a lo largo de toda la columna. Podemos verla como un grupo de tanques agitados apilados uno sobre otro con los fondos abiertos.



**Figura 8.21:** Columnas con agitador rotativo I

### Kühni

Las de tipo Kühni (figura 8.23) son otra variante de la Scheibel. Aquí la separación entre las turbinas, con la forma especial mostrada, se hace con placas perforadas que tienen una amplia fracción perforada. Han sido bastante usadas, al menos en Europa.

### RDC

De origen holandés, los extractores RDC («*Rotating Disk Contactor*», figura 8.24) son columnas compartimentadas por placas anulares horizontales, entre las que giran discos circulares unidos por el mismo eje. Los discos son de menor diámetro que la circunferencia interior de las placas anulares fijas, para poder extraer con facilidad el eje y los discos. Utilizadas inicialmente para la extracción con furfural de aceites lubricantes, su uso se ha extendido en toda la industria del refino y son el equipo de extracción más utilizado.

### ARD

Los extractores ARD («*Asymmetric Rotating-Disk contactor*», figura 8.25) son una variante de los anteriores, donde se añaden unas pantallas y deflectores que separan las zonas de mezcla y decantación, reduciendo la dispersión axial.

### RTL

De un tipo completamente distinto a los anteriores son los contactores RTL, también llamados contactores Graesser y en inglés «*Raining Bucket Contactors*» (figuras 8.26 y 8.27), pensados para sistemas con pequeñas diferencias de densidad entre las fases y con baja tensión interfacial, que propicia la formación de emulsiones, siendo desaconsejable por tanto una agitación enérgica.

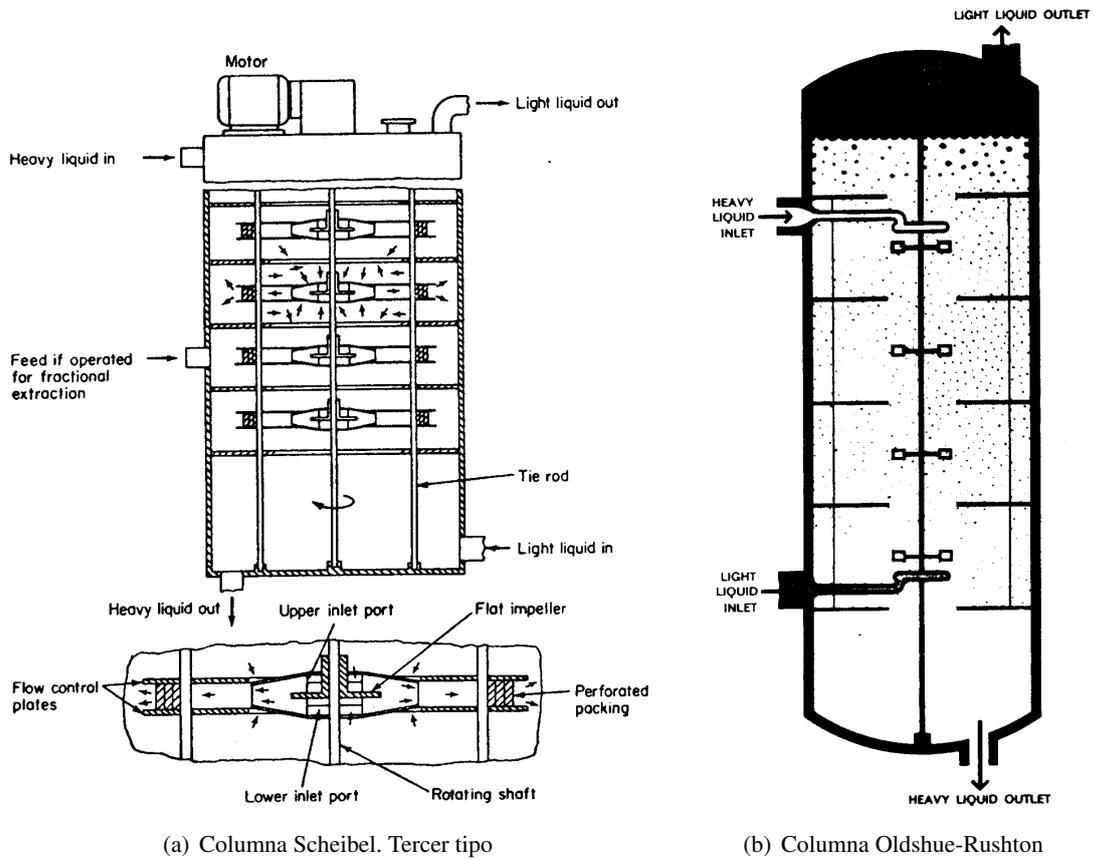


Figura 8.22: Columnas con agitador rotativo II

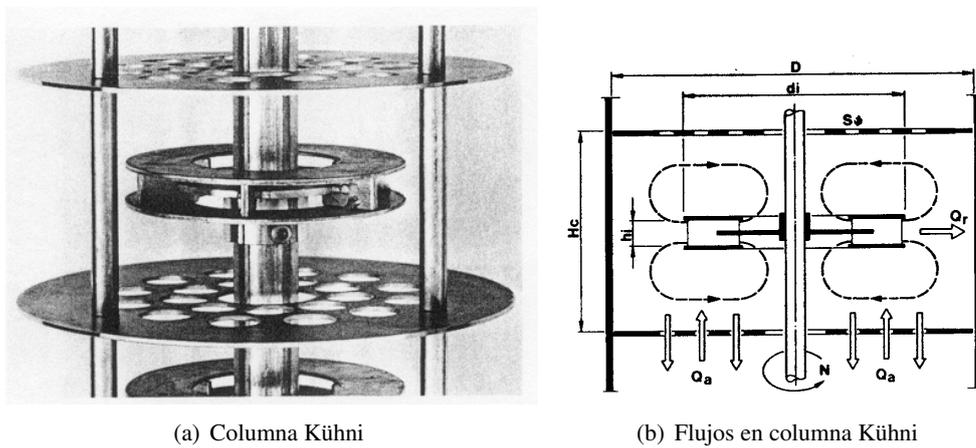


Figura 8.23: Columnas con agitador rotativo III

Los contactores RTL son horizontales, con una parte móvil interna formada por cangilones dispuestos

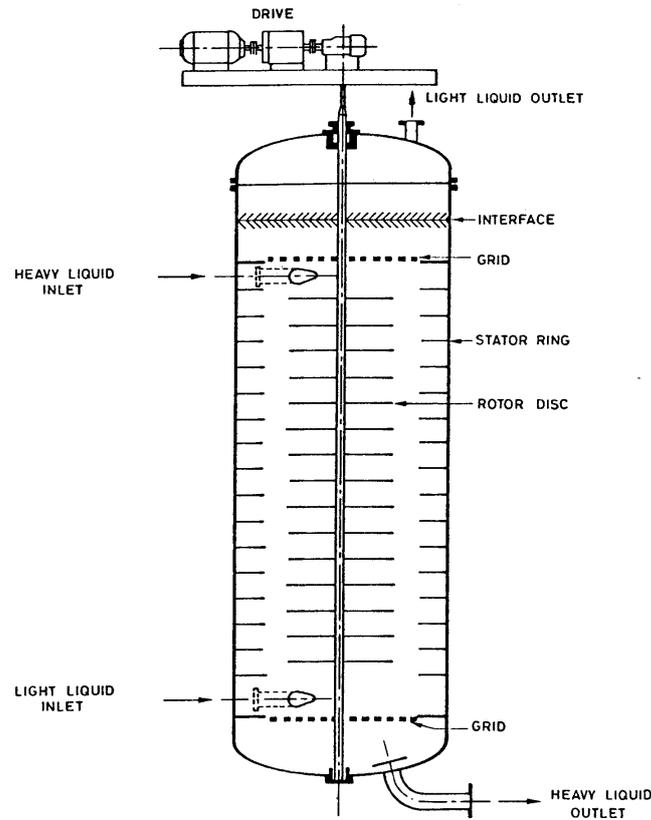


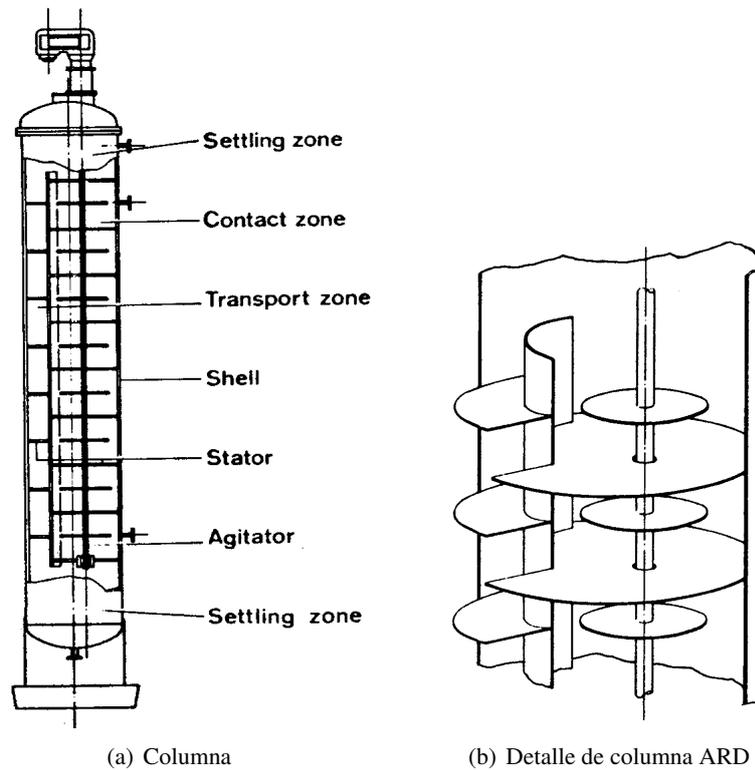
Figura 8.24: RDC (Rotating Disc Contactor)

entre discos —cerca del borde— con su parte abierta alineada con el diámetro y orientadas todas con el sentido del giro. De esta forma al rotar se llenan de líquido de una fase para verterla en la otra. Cada fase ocupa una mitad del cilindro y circula horizontalmente en contracorriente con la otra a través de la holgura entre los discos y el recipiente.

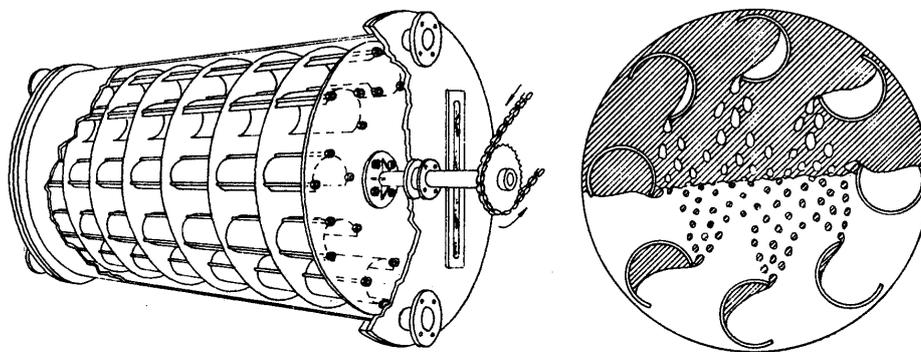
### 8.2.5. Centrífugas

Si bien en los equipos del apartado anterior la agitación mecánica aumentaba la dispersión y la transferencia de materia, el flujo en contracorriente se seguía haciendo en general con la fuerza de gravedad. Dado que las diferencias de densidad suelen ser pequeñas, las velocidades de flujo de los líquidos están limitadas, lo que conduce a grandes diámetros. Los extractores centrífugos sustituyen la gravedad por la fuerza creada por el giro, que puede superarla en miles de veces, haciendo posible equipos más pequeños para la misma capacidad. Otras ventajas son la reducción en el disolvente usado, la puesta en marcha rápida de la unidad —llegando al régimen permanente— y el menor tiempo de residencia que las hace insustituibles para la extracción de antibióticos, que en otro caso se degradarían. Entre las desventajas se encuentra el precio y los costes de operación y mantenimiento, altos en este caso de un equipo de precisión.

Por la posición del eje de giro podemos distinguir entre extractores centrífugos horizontales y



**Figura 8.25:** ARD («Asymmetric Rotating-Disk contactor»)



**Figura 8.26:** Contactor RTL

verticales. Entre los primeros tenemos el extractor Podbielniak (figura 8.28), que consta de un rotor de cilindros perforados concéntricos por los que circulan —radialmente— en contracorriente las dos fases. La entrada de la ligera se hace por el eje, de donde parte un conducto que lo sitúa en el extremo de mayor diámetro. Al llegar al otro extremo de los cilindros concéntricos, sale por otro conducto anular del eje. De forma similar lo hace la fase pesada.

En las figura 8.29 se muestran extractores centrífugos verticales con detalles de su interior y

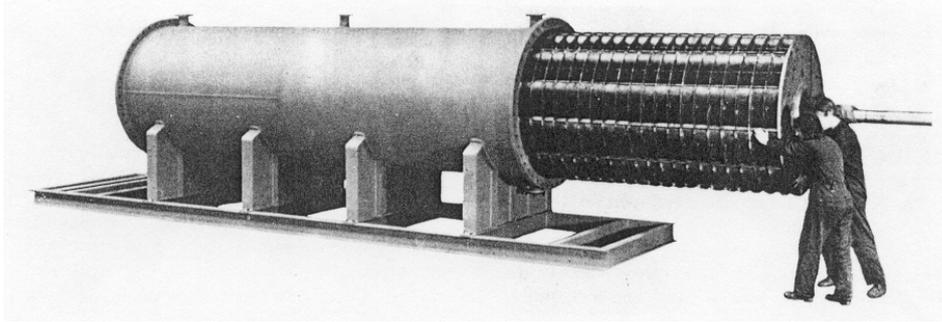


Figura 8.27: Contactor RTL

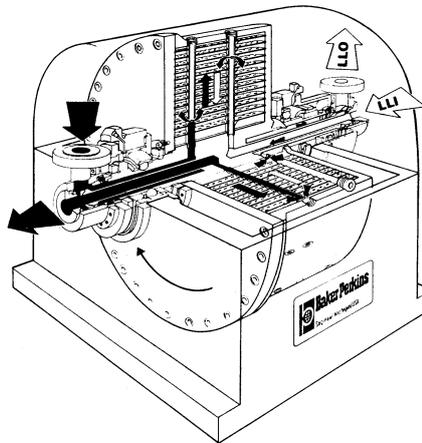


Figura 8.28: Centrífuga Podbielniak

circulación de las corrientes. El funcionamiento es parecido al de las horizontales. Este tipo se usa bastante en la industria farmacéutica.

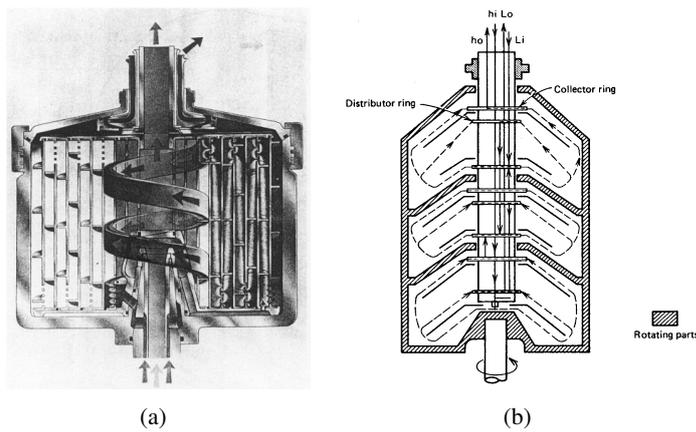


Figura 8.29: Extractores centrífugos verticales

## 8.3. Selección de equipos y disolvente

Dos de las decisiones previas al cálculo de la unidad de extracción son la elección del disolvente y del tipo de equipo en el que se llevará a cabo.

### 8.3.1. Selección de equipos

Para elegir el equipo más adecuado se han de tener en cuenta muchos factores. Las características de los distintos tipos se recogen en el cuadro 8.2.

El cuadro 8.3 indica un método para seleccionar el equipo, en el que se van siguiendo los pasos según las características de la separación. Otro criterio de selección es el de los cuadros 8.4 y 8.5, donde se encuentran listados para cada equipo una valoración en función de las requerimientos. El significado de los números es:

- 0 No adecuado
- 1 Puede ser adecuado, pero se debe estudiar el caso
- 3 Adecuado
- 5 Muy adecuado

Para usar este método hay que obtener datos de propiedades físicas del sistema —para lo que hay que saber que disolvente se usa— la relación disolvente/alimentación y el número de etapas —teóricas— de equilibrio. A continuación se hace una lista con las especificaciones de diseño, donde siempre se han de incluir las del cuadro 8.4 (1, 2 y 3), y se observa la puntuación para cada tipo de equipo. Si para alguna especificación el equipo tiene una puntuación de 0, se rechaza. Del resto se comparan las puntuaciones totales, valorando especialmente las de 5. Las puntuaciones de 1 no significan que es poco adecuado, pero se debe estudiar cuidadosamente, incluso con ensayos en laboratorio o planta piloto.

Sobre el significado de las especificaciones en los cuadros hay que hacer las siguientes aclaraciones:

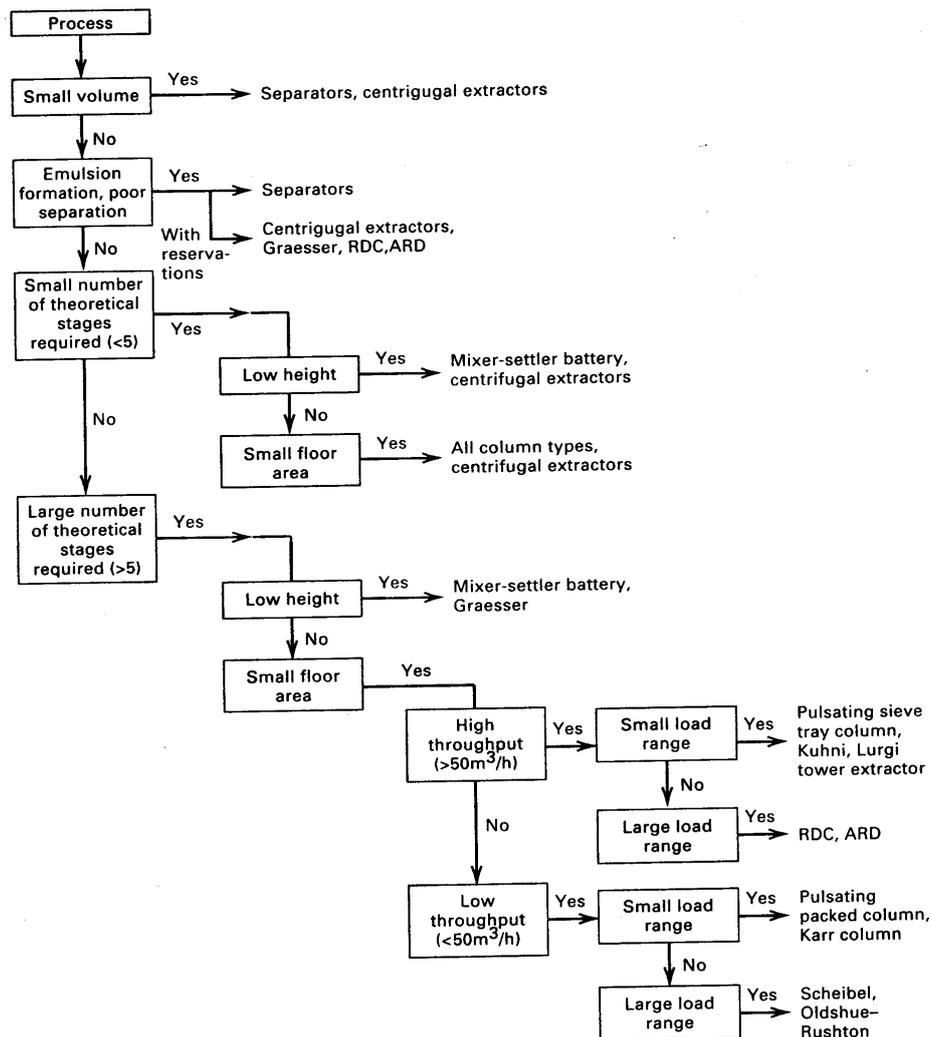
1. El termino «*total throughput*» del ítem 1, significa la suma de los caudales de alimentación y extracto.
2. «*NTS*» es el número de etapas teóricas.
3. El cociente  $\sqrt{\sigma/\Delta\rho g}$  se expresa en cm.  $\sigma$  es la tensión interfacial. En ocasiones se producen gradientes de la tensión interfacial por la transferencia de soluto que inducen movimientos o turbulencias interfaciales (efecto Marangoni) que pueden hacer aumentar significativamente la velocidad de transferencia de materia, pero normalmente sólo en una de las direcciones —de una fase a otra pero no a la inversa.
4. En el ítem 4,  $k_I$  es la constante de velocidad para una reacción de primer orden en la interfase.
5. En el ítem 5,  $t_{1/2}$  es el tiempo necesario para obtener una conversión del 50%.
6. Los subíndices  $c$  y  $d$  se refieren a las fases continua y dispersa respectivamente.

Types of Extractor	General Features	Fields of Industrial Application
Unagitated columns	Low capital cost, low operating and maintenance cost, simplicity in construction, handles corrosive material	Petrochemical, chemical
Mixer-settlers	High stage efficiency, handles wide solvent ratios, high capacity, good flexibility, reliable scale-up, handles liquids with high viscosity	Petrochemical, nuclear, fertilizer, metallurgical
Pulsed columns	Low HETS, no internal moving parts, many stages possible	Nuclear, petrochemical, metallurgical
Rotary-agitation columns	Reasonable capacity, reasonable HETS, many stages possible, reasonable construction cost, low operating and maintenance cost	Petrochemical, metallurgical, pharmaceutical, fertilizer
Reciprocating-plate columns	High throughput, low HETS, great versatility and flexibility, simplicity in construction, handles liquids containing suspended solids, handles mixtures with emulsifying tendencies	Pharmaceutical, petrochemical, metallurgical, chemical
Centrifugal extractors	Short contacting time for unstable material, limited space required, handles easily emulsified material, handles systems with little liquid density difference	Pharmaceutical, nuclear, petrochemical

<sup>a</sup>Reprinted by permission from T. C. Lo, Recent Developments in Commercial Extractors, Engineering Foundation Conference on Mixing Research, Rindge, NH, 1975.

Class of Equipment	Advantages	Disadvantages
Mixer-settlers	Good contacting Handles wide flow ratio Low headroom High efficiency Many stages available Reliable scale-up	Large holdup High power costs High investment Large floor space Interstage pumping may be required
Continuous counterflow contactors (no mechanical drive)	Low initial cost Low operating cost Simplest construction	Limited throughput with small density difference Cannot handle high flow ratio High headroom Sometimes low efficiency Difficult scale-up
Continuous counterflow contactors (mechanical agitation)	Good dispersion Reasonable cost Many stages possible Relatively easy scale-up	Limited throughput with small density difference Cannot handle emulsifying systems Cannot handle high flow ratio
Centrifugal extractors	Handles low density difference between phases Low holdup volume Short holdup time Low space requirements Small inventory of solvent	High initial costs High operating cost High maintenance cost Limited number of stages in single unit

**Cuadro 8.2:** Comparación de equipos



Cuadro 8.3: Selección de equipos

### 8.3.2. Selección de disolventes

La elección del disolvente es una de las decisiones más importantes y difíciles —pues es complicado encontrar uno ideal— en el proceso de diseño, siendo previa a la del equipo. Las características que se buscan son:

1. Alta selectividad.
2. Alta capacidad, que viene dada por altos coeficientes de distribución y que lleva a un menor caudal de disolvente.
3. Insolubilidad en el diluyente. Cuanto más inmiscibles sean disolvente y diluyente más completa será la separación y más fácil la regeneración. Cuanto más grande sea la zona de insolubilidad en el

Gravity-Separated Extractors (Category No.)																				
Discontinuous Contact																				
With Settling																				
Design Requirements	Continuous Contact			Without Inter-stage Settling:			Non-mechanical			Centrifugally Separated										
	Nonmechanical	Mechanical	Mechanical	Mechanical	chan-nel	ical	Mixer-Settlers	Horizontal	Vertical	Continuous Contact	Mixer-Settler									
Reference	A1	A2	A3	B1	B2	C1	C2	C3	D1	E1	E2	E3	F1	F2	G1	G2	H1	H2	J1	J2
Description	Spray Column	Baffle Plate Column	Packed Column	Pulsed Packed Column	Raining Bucket Contactor	Rotary Agitated Columns	Reciprocating Plate Column	Pulsed Plate Column	Perforated Plate Column	Scheibel Column	ARDC Column	Rotary Film Contactor	Pump-settler	Agitated Mixer-Settlers	Pump-Settler	Agitated Mixer-Settlers	Perforated Plate	Film Flow Type (de Laval)	LUWESTA	ROBATEL
1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0	1	0	1	3	1	0	0
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	3	1	3	3	3	1	1
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	3	1	3	3	1	3	1	1	3	1	1	1	3	3	3	3	0	0	0	0
	1	0	1	1	0	1	0	1	1	0	0	1	5	5	1	1	0	0	0	0
2	5 <sup>b</sup>	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	1 <sup>c</sup> ; 0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3 <sup>d</sup>	3
	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	0 <sup>a</sup>
	0	1	1	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	1	0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>
	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	3	3	3	3	1	0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>
3	1	1	1	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	5	5	5	5
	3	3	3	0	3	0	0	0	1	0	1	3	1	1	1	1	5	5	5	5
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Cuadro 8.4: Selección de equipos I

4	Slow heterogeneous reaction: $k_f < 4 \times 10^{-5}$ m/s	0	1	1	3	1	3	3	1	3	3	0	3	0	3	3	3	3	3
5	Slow homogeneous reaction: $t_{1/2} = 0.5-5$ min $> 5$ min	1	1	1	3	1	1	1	3	1	1	1	3	5	3	3	0	0	1
6	Extreme phase ratio $F_d/F_c < 0.2$ or $> 5$	1	1	1	3	1	1	1	3	1	1	3	1	5 <sup>e</sup>	1	5 <sup>e</sup>	3	3	3
7	Short residence time	0	0	0	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	5	3	3
8	Ability to handle solids																		
	Trace (<0-.1% in feed)	3	3	1	5	3	3	3	1	1	1	5	3	3	3	3	1	1	1
	Appreciable (0.1-1% in feed)	1	1	1	3	3	3	3	0	0	0	5	1	1	1	1	1	1	1
	Heavy (>1% in feed)	1	1	0	1	1	1	1	0	0	0	5	1 <sup>f</sup>	1 <sup>f</sup>	1 <sup>f</sup>	0	0	1	1
9	Tendency to emulsify																		
	Slight	3	3	1	1	3	1	1	3	1	1	3	1	1	1	1	5	5	5
	Marked	1	1	1	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	0	3	3	3	3
10	Limited space available																		
	Height	0	1	1	5	1	1	1	1	1	1	1	3	5	0	0	5	5	5
	Floor	5	5	5	0	5	5	5	5	5	5	0	0	0	5	5	5	5	5
11	Special materials required																		
	Metals (stainless steel, Ti, etc.)	5	3	5	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	5	5	5
	Nonmetals	5	3	5	1	1	0	0	1	1	0	0	1	5	1	1	0	0	0
12	Radioactivity present																		
	Weak (mainly $\alpha, \beta$ )	5	5	5	3	1	1	1	3	3	1	1	3	5	3	1	1	1	1
	Strong $\gamma$	5	5	5	3	0	0	3	3	0	0	0	3	5	1	0	0	0	0
13	Ease of cleaning	5	3	1	1	3	3	3	1	1	3	5	3	3	3	3	1	3	3
14	Low maintenance	5	5	5	3	3	3	3	5	3	3	3	3	3	3	3	1	1	1

<sup>a</sup>Multiple units in series and/or parallel can be used.

<sup>b</sup>For immeasurably fast homogeneous reaction.

<sup>c</sup>For diameters  $\leq 15$  cm.

<sup>d</sup>Two or three stages only in single machine.

<sup>e</sup>With recirculation of separated phases to mixer.

<sup>f</sup>Requires provision for solids removal from settler.

<sup>g</sup>See text for effect of direction of transfer.

Cuadro 8.5: Selección de equipos II

ternario, mayores serán las composiciones de la alimentación que al mezclarse con el disolvente forman dos fases y son por tanto susceptibles de separarse mediante la extracción líquido/líquido.

- Facilidad de regeneración, sin azeótropos y con alta volatilidad relativa, pero sin presión de vapor tan alta que dificulte el almacenamiento.
- Diferencia de densidad suficiente para la decantación y para el flujo de las fases.
- Tensión interfacial. Si es alta es necesaria más energía para la dispersión pero la coalescencia es más fácil. Las bajas tensiones interfaciales pueden conllevar la formación de emulsiones, que son más difíciles de eliminar que aportar energía para la dispersión. La coalescencia también se ve afectada por el efecto Marangoni en función del sentido de la transferencia de materia.
- Estable químicamente e inerte respecto a los demás componentes y los materiales del equipo.
- Con baja viscosidad, que mejora la separación de fases, reduce la pérdida de carga y se relaciona con una mayor velocidad de transferencia de materia.
- Ni tóxico ni inflamable y barato.

Como en el caso de los equipos, hay publicados criterios y tablas para la selección del disolvente, siendo el cuadro 8.6 uno de ellos.

Group	Solute	Solvent								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Acid, aromatic OH (phenol)	0	-	-	-	-	0	+	+	+
2	Paraffinic OH(alcohol), water, imide or amide with active H	-	0	+	+	+	+	+	+	+
3	Ketone, aromatic nitrate, tertiary amine, pyridine, sulfone, trialkyl phosphate, or phosphine oxide	-	+	0	+	+	-	0	+	+
4	Ester, aldehyde, carbonate, phosphate, nitrite or nitrate, amide without active H; intramolecular bonding, e.g., <i>o</i> -nitrophenol	-	+	+	0	+	-	+	+	+
5	Ether, oxide, sulfide, sulfoxide, primary and secondary amine or imine	-	+	+	+	0	-	0	+	+
6	Multihaloparaffin with active H	0	+	-	-	-	0	0	+	0
7	Aromatic, halogenated aromatic, olefin	+	+	0	+	0	0	0	0	0
8	Paraffin	+	+	+	+	+	+	0	0	0
9	Monohaloparaffin or olefin	+	+	+	+	+	0	0	+	0

(+) Plus sign means that compounds in the column group tend to raise activity coefficients of compounds in the row group.

(-) Minus sign means a lowering of activity coefficients.

(0) Zero means no effect.

Choose a solvent that lowers the activity coefficient.

Source: Cusack, R.W., P. Fremeaux, and D. Glate, *Chem Eng.*, **98**(2), 66-76 (1991).

**Cuadro 8.6:** Selección de disolvente

El criterio de este método es buscar disolventes en los cuales el coeficiente de actividad del soluto es pequeño, puesto que esto es un indicio de afinidad y de buena selectividad. En efecto, si  $x_A$  e  $y_A$  son

las fracciones molares del soluto en las fases del refinado y el extracto respectivamente, la relación de equilibrio  $K_A$  —el coeficiente de reparto— es:

$$K_A = \frac{y_A}{x_A} = \frac{\gamma_A^R}{\gamma_A^E} \quad (8.1)$$

donde  $\gamma_A^R$  es el coeficiente de actividad del soluto en el refinado y  $\gamma_A^E$  en el extracto. Por lo que nos interesan disolventes que supongan  $\gamma_A^E$  bajos.

Además, la selectividad relativa entre el soluto y el diluyente —la selectividad del disolvente para separar ambos A y C— se define como:

$$\beta_{AC} = \frac{K_A}{K_C} = \frac{y_A/x_A}{y_C/x_C} = \frac{\gamma_A^R/\gamma_A^E}{\gamma_C^R/\gamma_C^E} \quad (8.2)$$

y también buscaremos por esta razón disolventes que lleven a  $\gamma_A^E$  bajos.

## 8.4. Cálculo

Para sistemas ternarios se pueden utilizar métodos gráficos con diagramas de equilibrio como los descritos en el capítulo 2. En el caso general de un sistema multicomponente es posible el uso de modelos matemáticos similares a los de la destilación, aunque como se ha dicho ya, la teoría no está tan desarrollada y hay menos datos experimentales. La solución matemática se complica aquí por la fuerte dependencia de la composición de la relación de equilibrio.

### 8.4.1. Método gráfico de Hunter-Nash para diagramas triangulares

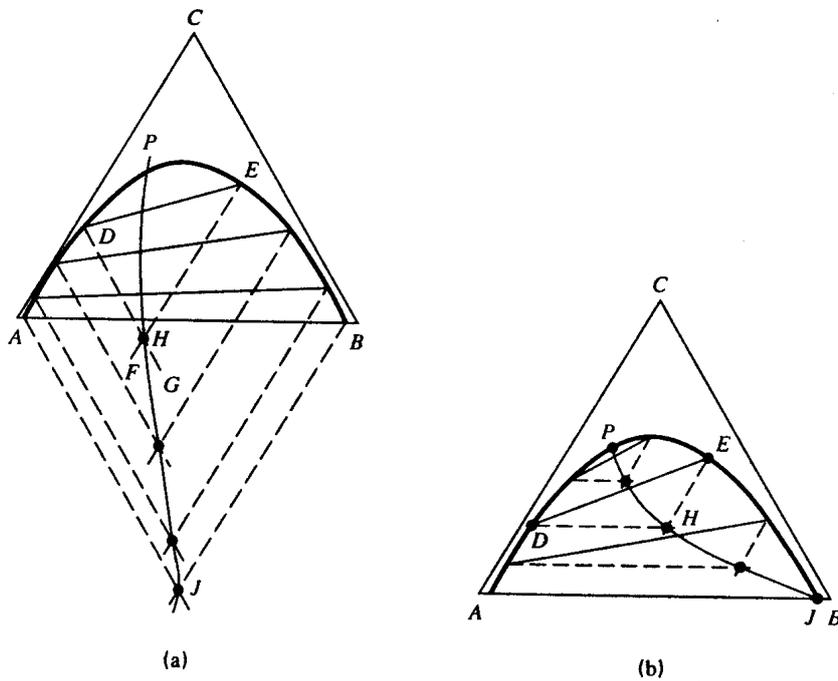
El método de Hunter-Nash determina el número de etapas necesario para una separación por extracción en una forma similar a los métodos empleados anteriormente en sistemas binarios: con la relación de equilibrio y las líneas de operación (balance desde un extremo de un sistema multietapa en contracorriente), añadiendo etapas hasta alcanzar la especificación. La diferencia aquí es que se trata de sistemas ternarios con diagramas triangulares, pero conceptualmente es similar.

Las características del método gráfico de Hunter y Nash para el cálculo de unidades de extracción líquido-líquido son:

- Sistema ternario con diagrama triangular (equilátero o rectángulo).
- Sistema isóbaro, isoterma con dos fases líquidas
- Régimen permanente
- Etapas de equilibrio
- Dada la forma de representar los datos de equilibrio se suele trabajar en base másica.

En el diagrama vienen representadas la curva de equilibrio y las rectas de reparto. Estas últimas bien directamente o con una curva conjugada a través de la cual se pueden obtener como se indica en la figura 8.30.

Podemos partir de diferentes datos. En el caso más común conocemos:



**Figura 8.30:** Métodos para determinar las rectas de reparto a partir de la curva conjugada

1. Temperatura y diagrama de equilibrio en las condiciones de operación
2. Caudal de alimentación  $F$  y  $x_F$
3. Composición del disolvente  $y_S$
4. Caudal de disolvente  $S$  y composición residual de soluto en el refinado  $x_{N,i}$

Estos dos últimos datos pueden variar y ser:

- Caudal de disolvente  $S$  y composición del soluto en el extracto  $y_{1,i}$
- Composiciones de salida de extracto y refinado:  $y_{1,i}$  y  $x_{N,i}$
- Número de etapas  $N$  y composición del refinado  $x_{N,i}$
- Número de etapas  $N$  y composición del extracto  $y_{1,i}$
- Número de etapas  $N$  y caudal de disolvente  $S$

Como ocurría con los sistemas binarios, cuando se especifica el número de etapas es necesario iterar —suponiendo una de las composiciones de salida— y el método gráfico se vuelve menos cómodo.

Por otro lado, el caudal de disolvente es generalmente una incógnita, y se determina, como veremos más adelante, como un factor de la relación disolvente/alimentación mínima, de forma similar a lo hecho en absorción o destilación.

Los pasos del método, para el primer caso, son:

## 1. Balance global.

- a) Determinación del punto de mezcla
- $M$
- con la regla de la palanca.

$$M = F + S \quad (8.3)$$

- b) Composiciones y caudales de los productos. Tanto el extracto
- $E_1$
- como el refinado
- $E_N$
- están en la curva de equilibrio en los extremos de la recta de reparto que pasa por
- $M$
- y cumplen el balance:

$$M = F + S = E_1 + R_N \quad (8.4)$$

2. Líneas de operación. Como en otros casos se trata de los balances desde un extremo del sistema multietapa a las corrientes que se cruzan entre etapas. Estos balances se traducen gráficamente en rectas que pasan por un *punto diferencia*  $\Delta$ :

$$F - E_1 = \dots = R_{n-1} - E_n = \dots = R_N - S = \Delta \quad (8.5)$$

El punto  $\Delta$  se determina a partir de los puntos conocidos de las alimentaciones y productos globales. En efecto,  $\Delta$  se encuentra en la intersección de las rectas:

$$F = E_1 + \Delta \quad (8.6)$$

$$R_N = S + \Delta \quad (8.7)$$

## 3. Cálculo del número de etapas. Partiendo de uno de los extremos se hace una construcción similar a los escalones del método de McCabe-Thiele:

- a) Conociendo la salida de la etapa de uno de los extremos —por ejemplo  $E_1$ —, por la recta de reparto conocemos la de la fase en equilibrio ( $R_1$ ).
- b) Con el balance desde el extremo (línea de operación) determinamos el punto de la corriente que se cruza ( $E_2$  con  $R_1$ )

Así se repite añadiendo etapas hasta que se alcanza una composición igual o mejor que la especificada para el otro extremo ( $R_N$ ).

**8.4.2. Mínimo caudal de disolvente**

Podemos distinguir varios caudales mínimos de disolvente:

1. Caudal mínimo para que se tengan dos fases líquidas. Su determinación es trivial uniendo las líneas de alimentación y disolvente y fijando la relación para que el punto de mezcla esté en la zona de dos fases.
2. Caudal mínimo de disolvente para realizar la operación en el caso límite con un número infinito de etapas.

En este último hay un evidente paralelismo con los casos estudiados para otras operaciones y nos volvemos a encontrar con los pinzamientos. En los diagramas ternarios podemos determinar la condición de número infinito de etapas por la coincidencia de las líneas de reparto con las de operación. El procedimiento es:

1. Se unen los puntos  $S$  y  $R_N$ : lugar geométrico de los puntos obtenidos al mezclar o separar corrientes con esas composiciones.
2. Se extienden las líneas de reparto hasta cortar a esta recta. Dos casos:
  - a) Si los cortes están del lado del refinado —las líneas de reparto tienen su punto de menor concentración de soluto en ese extremo—, el corte más alejado de  $S$  ( $\Delta_{\text{mín}}$ ) determina la relación disolvente/alimentación mínima.

Uniéndolo  $F$  con  $\Delta_{\text{mín}}$  determinamos un  $E_1$  con el que calculamos  $M$  y su composición  $z$ . Gráfica o analíticamente:

$$F + S_{\text{mín}} = R_N + E_1 = M \quad (8.8)$$

$$F x_F + S_{\text{mín}} y_S = M z \quad (8.9)$$

$$\frac{S_{\text{mín}}}{F} = \frac{x_F - z}{z - y_S} \quad (8.10)$$

Un valor típico para la relación disolvente/alimentación de diseño es  $S = 1,5S_{\text{mín}}$ .

- b) Si los cortes están del lado del extracto, la relación mínima se determina con el corte más cercano a  $S$ , pues a mayor proximidad se tiene mayor cantidad de disolvente.

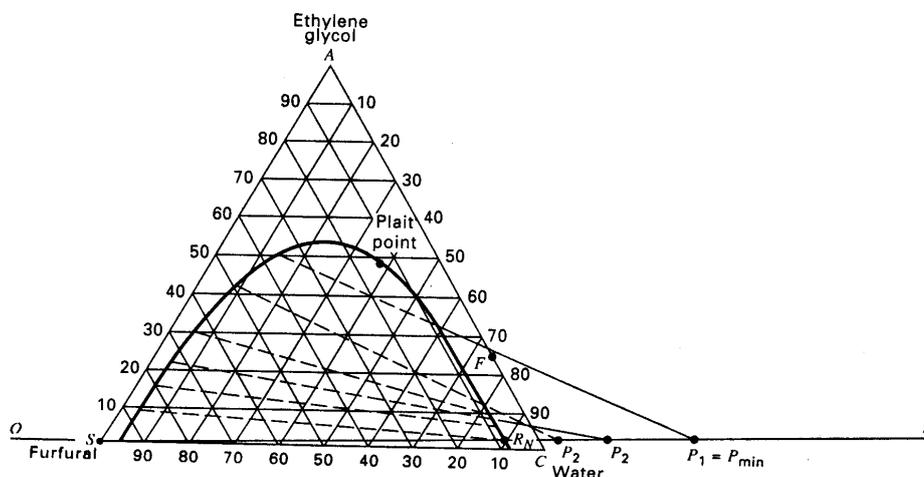


Figura 8.31: Determinación de la relación  $S_{\text{mín}}/F$

### 8.4.3. Máximo caudal de disolvente

Según añadimos más disolvente a la unidad de extracción el punto de mezcla  $M$  se va acercando a la curva de solubilidad hasta que la traspasa, entrando en una región de una sola fase líquida en la que por tanto es imposible la extracción. Éste es otro de los puntos límite de la operación.

#### 8.4.4. Máximo porcentaje de soluto

Hay una composición de las mezclas de portador y soluto para el que la línea que une su punto representativo y el de disolvente es tangente a la curva de solubilidad. Para concentraciones mayores la recta no atraviesa la región de dos fases y es imposible la operación.

#### 8.4.5. Diagramas triangulares rectangulares

El procedimiento es igual que en los equiláteros pero las escalas pueden no ser iguales.

#### 8.4.6. Diagrama $xy$

Cuando hay muchas etapas es más cómodo trazar el diagrama  $xy$  y hacer la construcción de escalones.

La curva de equilibrio representa los extremos de las rectas de reparto en la curva de solubilidad. Comienza en el sistema binario disolvente/diluyente y termina en el punto crítico.

La línea (curva) de operación se deduce para cada punto de operación (diferencia,  $\Delta$ ). Se dibuja el punto en el diagrama triangular y se dibujan rectas desde el punto  $\Delta$ . Las dos intersecciones con la curva de solubilidad son las coordenadas de la curva de operación en el diagrama de reparto.

# Lixiviación



La lixiviación («*lixiviation*», «*leaching*») o extracción sólido-líquido es la disolución selectiva de uno o más componentes de una mezcla sólida al ponerse en contacto con un disolvente líquido. La operación de lavado («*washing*»), en la que de un sólido precipitado se eliminan las aguas madres adheridas en la superficie, se realiza mediante técnicas y equipos similares a los de la lixiviación. En la lixiviación nos interesa la disolución y en el lavado los sólidos.

## Usos

La lixiviación se usa con frecuencia en la industria mineralúrgica donde los metales valiosos están acompañados de componentes sin interés. Por ejemplo, el oro se separa con cianuro sódico.

También se encuentra en el procesado de productos naturales, como los de alimentación:

- Extracción del azúcar de la remolacha mediante agua caliente.
- Obtención de aceites de semillas con hexano.
- Extracción de esencias y productos naturales y de farmacia.

## 9.1. *Equilibrio* en lixiviación

La lixiviación, o extracción sólido-líquido, es una operación en la que un sólido es puesto en contacto con un disolvente que disuelve selectivamente alguno de sus componentes. Desde este punto de vista es similar a una extracción L/L donde la alimentación es sólida. Sin embargo hay importantes diferencias:

1. La difusión del soluto en el sólido es más lenta.
2. Es difícil en la práctica separar todo el líquido del sólido.

Hay distintas operaciones y equipos en los que es aplicable este tipo de equilibrio (trenes de lavado, percoladores, extractores, espesadores, etc.), y que tienen sus peculiaridades y nombres característicos.

Vamos a considerar aquí un proceso en el que se ponen en contacto el sólido con el disolvente, para ser separados por sedimentación. La corriente rica en disolvente, que saldría por la parte superior del sedimentador la llamaremos *rebose, corriente superior, extracto* o *sobrenadante*. La inferior que lleva casi todo el sólido no disuelto y algo de disolución, *fondo, corriente inferior, refinado* o *espesado*.

Idealmente consideraremos tres componentes: el soluto, el disolvente y el sólido inerte que no se disuelve. Los datos de equilibrio que describen el problema incluyen la concentración de cada componente en las dos fases. Por los dos factores indicados al comienzo del apartado, más que equilibrio en realidad lo que representamos es el estado final que se puede alcanzar para unas ciertas condiciones en un determinado equipo.

Los datos experimentales se suelen representar en dos tipos de diagramas: triangulares y en base libre de inerte. Estudiemos la forma de ambos para un caso ideal. Este caso ideal se caracteriza por:

1. Todo el soluto presente en el sólido alimentado se disuelve y nada del inerte se disuelve.
2. La composición de la disolución que se va en la corriente superior y la arrastrada en la inferior es la misma.
3. El extracto no lleva sólidos.
4. La cantidad de líquido arrastrado con el sólido no depende de la concentración de soluto.

Veamos cual es resultado en la columna de la izquierda de la figura 9.1.

En estas figuras  $X_S, Y_S$  es la concentración del soluto en base libre de inerte en las corrientes superior e inferior respectivamente, sobre el eje de abscisas.  $Y_I$  la de inerte (en base libre de inerte) para cualquiera de las dos corrientes en ordenadas. En los diagramas triangulares  $y$  es la fracción (másica o molar) del disolvente y  $x$  la del soluto.

1. En el diagrama en base libre de inerte tenemos una línea horizontal que indica la cantidad de disolución arrastrada con el sólido en la corriente inferior. Es horizontal porque la cantidad de líquido arrastrado no depende de la concentración de soluto.
2. La línea correspondiente a la corriente superior coincide con el eje de abscisas, ya que no se va ningún sólido con el extracto.
3. Hay rectas de reparto que unen la concentración de soluto (en base libre de inerte) en ambas corrientes. Son verticales (igual concentración en ambas corrientes) porque todo el soluto está en la disolución y la arrastrada por el sólido es de la misma composición que la corriente superior.

En el diagrama triangular, que es igual a los estudiados para un sistema ternario:

1. La línea representativa de la corriente superior tiene una relación constante de disolución y sólido, esto es, es una línea de composición constante del sólido.
2. La línea de la corriente superior es el lado sin sólido, paralelo a la línea anterior.
3. Las rectas de reparto unen puntos en los que la disolución tiene la misma composición, o lo que es lo mismo, la misma relación entre soluto y disolvente. Son rectas que pasan por el vértice que representa al sólido.

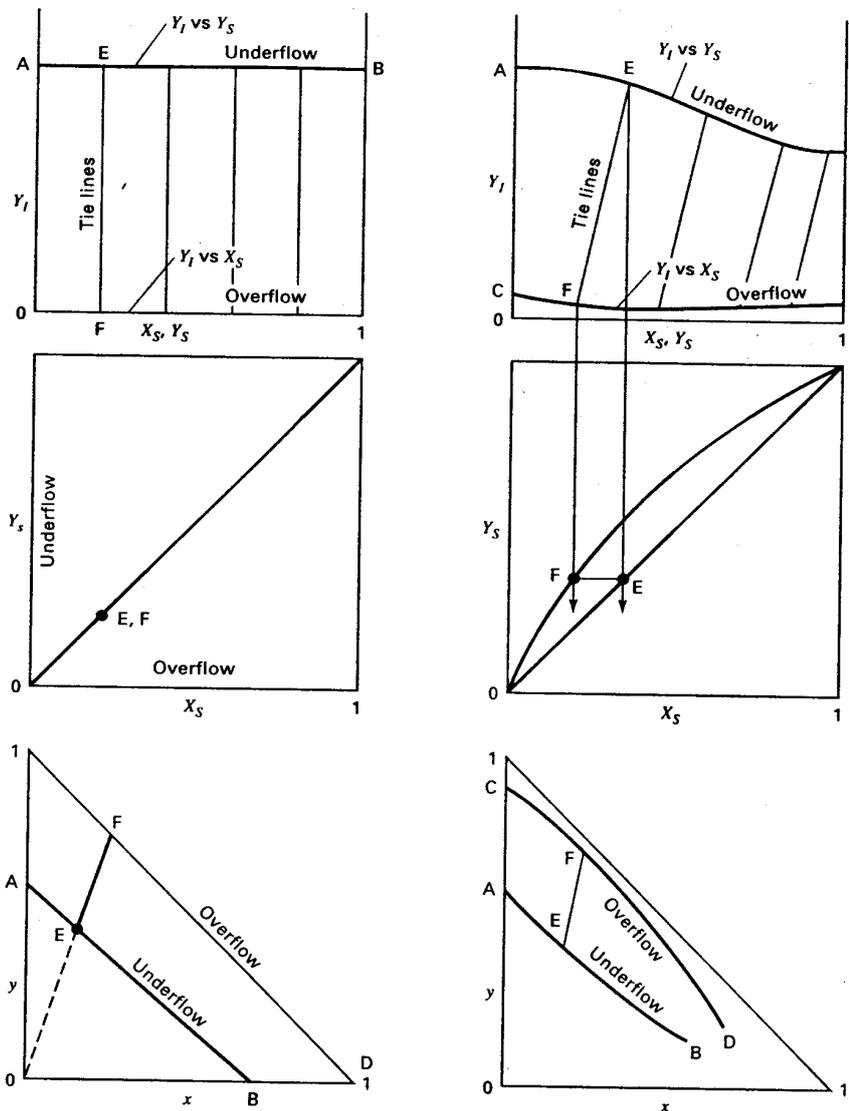


Figura 9.1: Equilibrio L/S. Lixiviación

En la realidad varios fenómenos nos apartan de las condiciones anteriores (ver columna derecha en gráfico):

1. La disolución del soluto no es completa o —por la resistencia a la difusión— la disolución que queda en los poros del sólido es distinta que la que hay en el exterior. En consecuencia las líneas de reparto se inclinan mostrando una concentración de soluto mayor en la corriente inferior.
2. El inerte se disuelve parcialmente, o aparece en la corriente superior por no haberse separado del todo. Esto hace que la línea de la corriente superior se despegue del eje.
3. La concentración de sólidos arrastrados o disueltos, así como el líquido arrastrado con el espesado



### 9.1.1. Factores que influyen en la operación

#### Estructura del sólido

La lixiviación aparece inicialmente como una operación similar a la extracción líquido-líquido pero hay importantes diferencias relacionadas con el acceso del disolvente al soluto en una sustancia sólida.

El soluto puede estar rodeado de una sustancia insoluble a través de la cual debe difundir el disolvente o más directamente a través de poros en el sólido. La reducción de tamaño facilita el acceso y la difusión de soluto y disolvente. La trituración del sólido supone un gasto y además una presencia excesiva de finos puede compactar el sólido e impedir el buen paso del disolvente. En cualquier caso, un tamaño de partícula pequeña es bueno para el contacto pero dificulta la separación posterior de sólido y disolución.

En sustancias naturales el soluto de interés se encuentra frecuentemente dentro de las células y puede ser favorable o no romper estas estructuras celulares. En el caso de la remolacha se prefiere no hacerlo, puesto que el azúcar puede difundir a través de la membrana. Esto es lento, pero permite retener la sustancia coloidal dentro de la célula, facilitando la separación posterior.

#### Temperatura

A mayor temperatura aumenta la solubilidad y la difusividad, disminuyendo la viscosidad, todo ello favorable en cuanto al rendimiento de la extracción sólido-líquido. No obstante, suponen un mayor coste y en el caso de los productos naturales, una mayor degradación.

#### Disolventes

Los disolventes apropiados tienen características similares a las de la extracción líquido-líquido:

1. Capacidad
2. Selectividad
3. Propiedades físicas apropiadas:
  - a) Baja tensión superficial para que haya buen mojado
  - b) Baja viscosidad para facilitar la separación posterior y también relacionada con alta difusividad.
4. Estabilidad
5. Ni tóxico ni peligroso
6. Barato

A veces el disolvente reacciona químicamente con el sólido.

## 9.2. Equipos

### 9.2.1. Operación por lotes

#### Percoladores

Cuando el sólido es de tamaño grande se puede disponer en lechos por los que se circula un líquido en continuo. Se hace de distintas formas:

- In situ. El sólido está en la misma mina donde se inyecta el disolvente. También se puede apilar en la superficie y rociar el líquido sobre él.
- Tanques de percolación. Pueden ser de muy distintos tamaños y formas de operación. Los tanques son abiertos.
- Percolación en recipientes cerrados (fig. 9.3). Si el disolvente se puede evaporar o si el flujo por gravedad es insuficiente se recurre a recipientes cerrados.

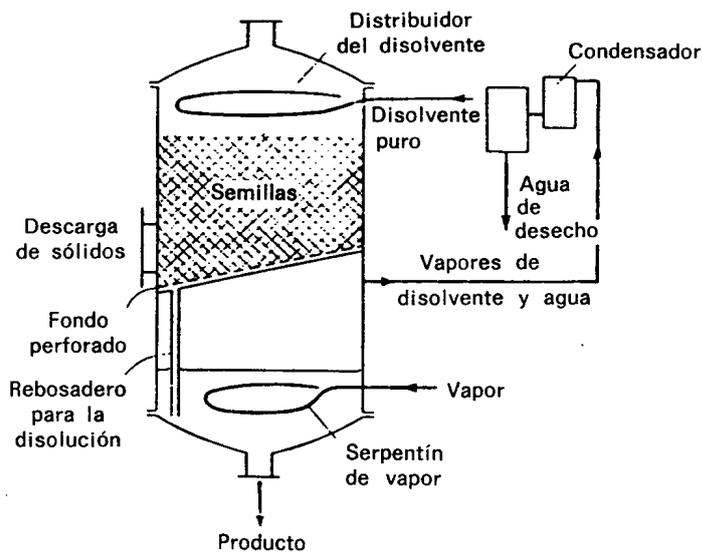


Figura 9.3: Percolación en recipientes cerrados

#### Recipientes con agitación

En la percolación la extracción es incompleta entre otras factores por la formación de caminos preferenciales para el líquido en el sólido. Para corregirlo se puede recurrir a la agitación en depósitos como los que se muestran en la figura 9.4. Si los sólidos son suficientemente finos la agitación puede ser por aire, como en los tanques Pachuca (fig. 9.5).

### 9.2.2. Operación en continuo

La operación en regimen permanente puede ser por etapas o sobre un medio continuo.

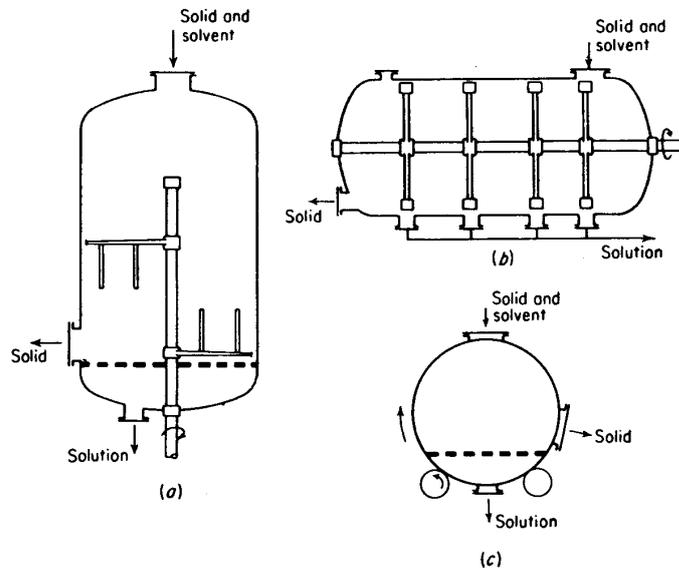


Figura 9.4: Lixiviación en tanques agitados

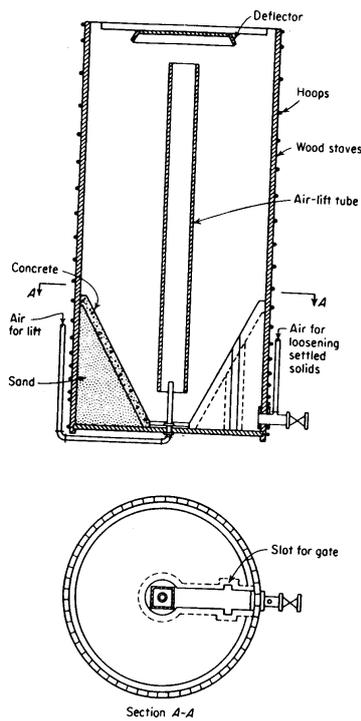
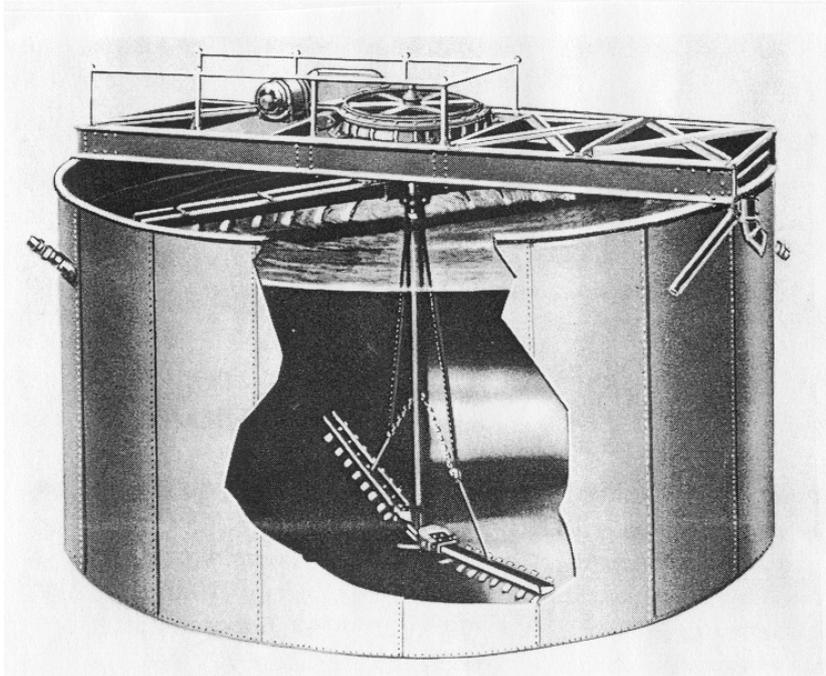


Figura 9.5: Tanques Pachuca

### Tanques agitados

1. Tipo Dorr (figuras 9.6 y 9.7). Combinan la agitación mecánica con la provocada con aire. Se necesita que el tamaño de los sólidos sea suficientemente fino.

El eje gira moviendo las palas del fondo que con sus rasquetas empujan el sólido hacia el centro. El eje está hueco y la inyección de aire produce el ascenso de la suspensión hasta los canales sobre la superficie que la distribuyen sobre el diámetro del tanque. La entrada y salida se encuentran en puntos diametralmente opuestos.



**Figura 9.6:** Tanque agitado tipo Dorr

2. Espesadores

Los espesadores tienen como misión concentrar el sólido suspendido en una corriente líquida, pero son empleados frecuentemente en etapas de lavado de sólidos lixiviados o precipitados.

Su forma (figura 9.8) es parecida a la de los tanques agitados. La suspensión se introduce sobre la superficie en la parte central del tanque por medio de un canal que discurre a lo largo del diámetro. En el interior un eje mueve las rasquetas del fondo para llevar el sólido hacia su salida. El líquido clarificado rebosa por el perímetro de la superficie. La concentración de los sólidos a la salida se mueve entre el 15 % y el 75 % en peso. Los espesadores pueden tener diámetros de más de 100 m.

Es posible disponer verticalmente varios espesadores para reducir la superficie ocupada. En la figura 9.9 se muestra un equipo de estas características. Nótese que sólo se produce una corriente de sólidos.

3. Lixiviación en la molienda. Es posible realizar la reducción de tamaño del sólido en presencia del disolvente, obteniéndose una etapa de separación que puede o no continuarse con más. Esto se

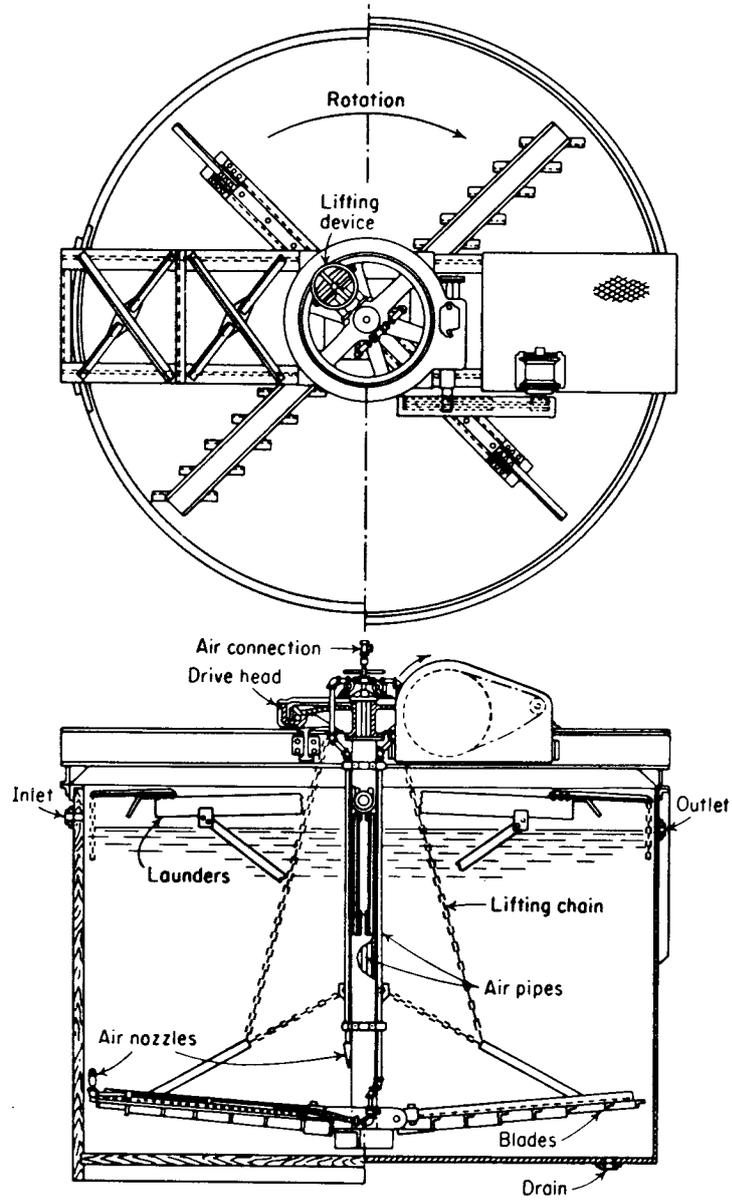


Figura 9.7: Tanque agitado tipo Dorr

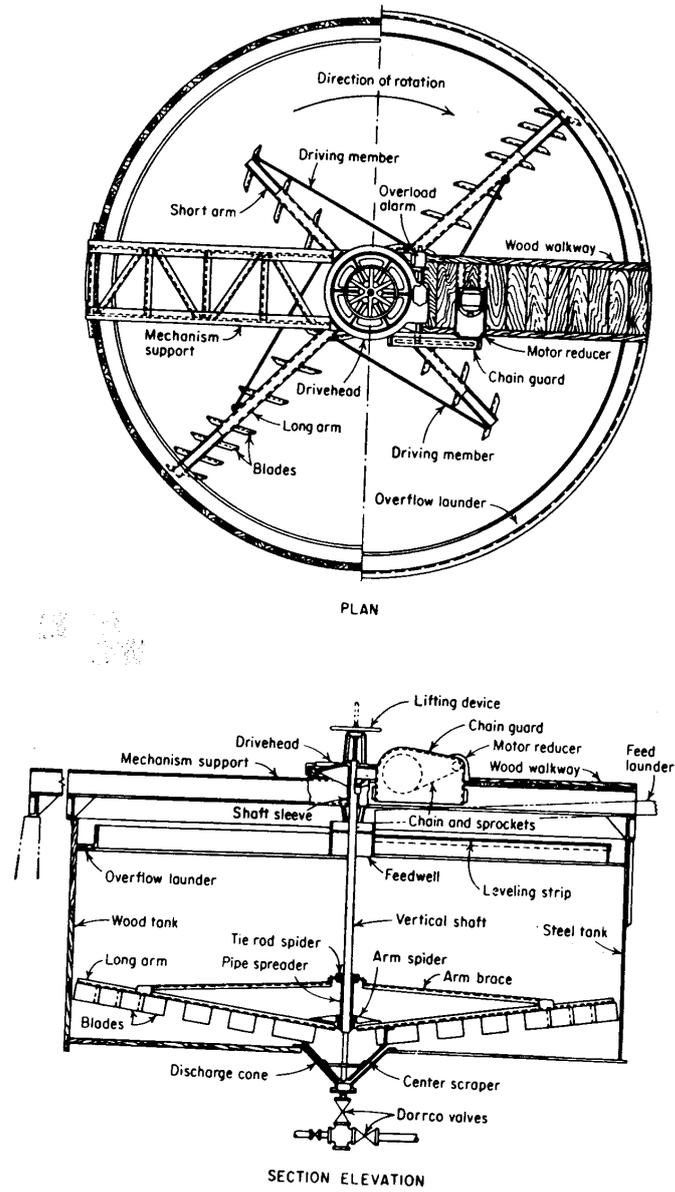


Figura 9.8: Espesador

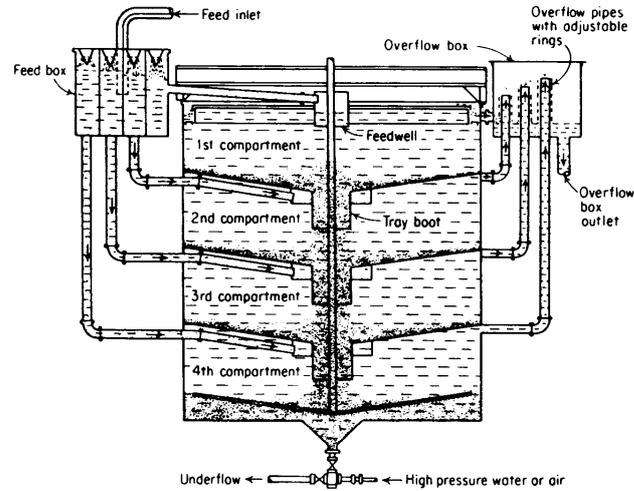


Figura 9.9: Grupo de espesadores apilados

realiza por ejemplo con el oro en una solución acuosa de cianuro sódico.

Un esquema típico es el de una o varias etapas de lixiviación en tanques agitados o en molinos, seguidas de varias etapas de lavado en espesadores, terminando la separación de sólidos en un filtro, tal como se muestra en la figura 9.10.

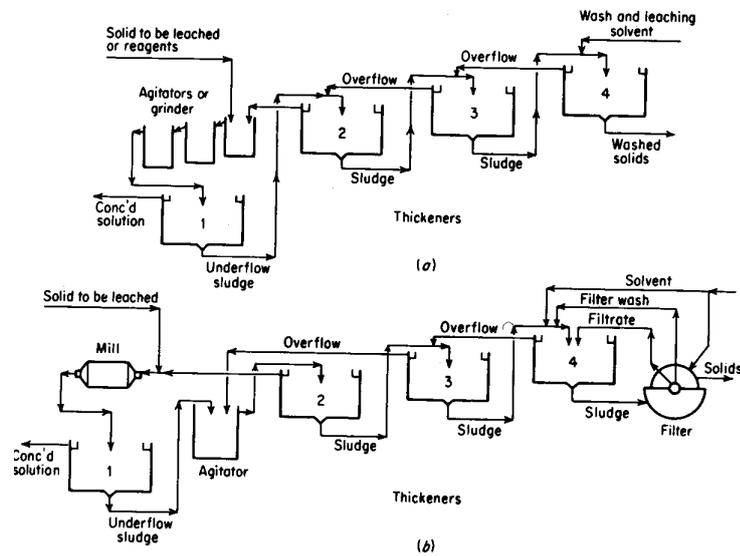
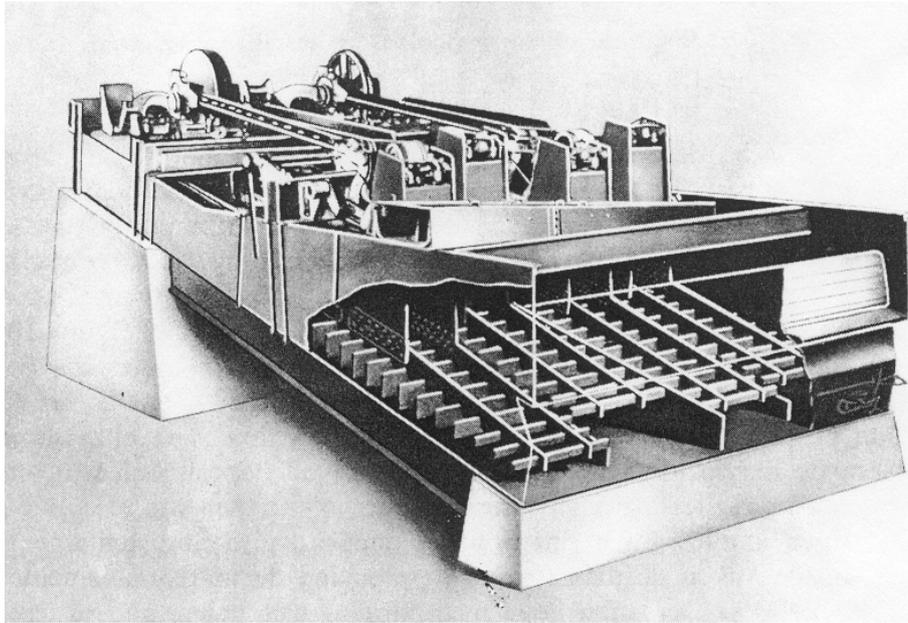


Figura 9.10: Lixiviación y lavado en contracorriente

**Equipos con flujo en contracorriente**

1. Clasificadores. Los sólidos menos finos pueden ser lixiviados o lavados en clasificadores, que son equipos utilizados para separar por tamaños en el procesado de minerales. Estos equipos se muestran en las figuras 9.11 y 9.12 y constan de un recipiente con un fondo en forma de rampa relleno con el disolvente. En la parte más profunda se vierte el sólido y es empujado hacia la parte superior por un sistema de palas que describe un movimiento cíclico en el que arrastra hacia la salida pegado al fondo, se levanta, vuelve atrás y comienza otra vez. Los sólidos acaban saliendo por la parte superior de la rampa y el líquido rebosa al otro extremo.

**Figura 9.11:** Clasificador

2. Extractores. En la industria alimentaria se han desarrollado equipos que realizan una sucesión de percolaciones de tal manera que se produce un flujo en contracorriente al moverse el sólido —en un cangilón en muchos casos— e irse rociando el lixiviado sobre él en sucesivas etapas. Esos equipos se suelen llamar *extractores*. El esquema de funcionamiento se describe para el tipo *Rotocel* que se muestra en las figuras 9.13, 9.14, 9.15 y 9.16.

El extractor Rotocel se usa para la extracción de aceite de semillas utilizando disolventes orgánicos como el hexano o similares. En la terminología de esta industria se suele llamar *miscella* al extracto y *marc* al sólido residual. El equipo consta de una serie de cangilones dispuestos en forma de tren circular que gira alrededor del eje. Los cangilones tienen en el fondo una rejilla por la que puede pasar el líquido y que se abre para dejar caer el sólido cuando acaba la extracción.

En el ciclo primero se vierte sólido sobre un cangilón vacío que según avanza es rociado por el disolvente. Este se recoge en diversos compartimentos en los que el fondo está dividido, de manera que se bombea para avanzar de uno a otro en contracorriente con el sentido de giro del sólido. El último sector es más grande para que el sólido tenga tiempo para escurrir antes de abrir la trampilla y descargar el sólido. Debido a la naturaleza del disolvente estos equipos son cerrados.

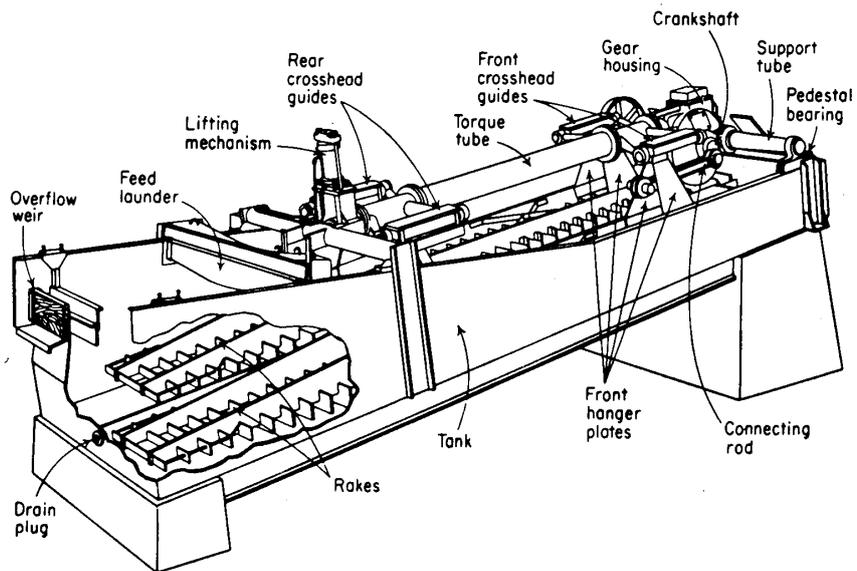


Figura 9.12: Clasificador

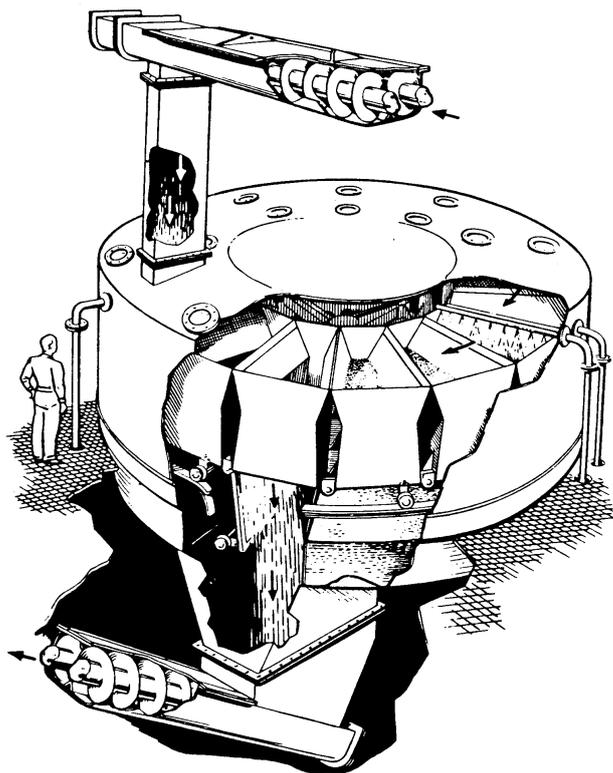


Figura 9.13: Extractor Rotocel

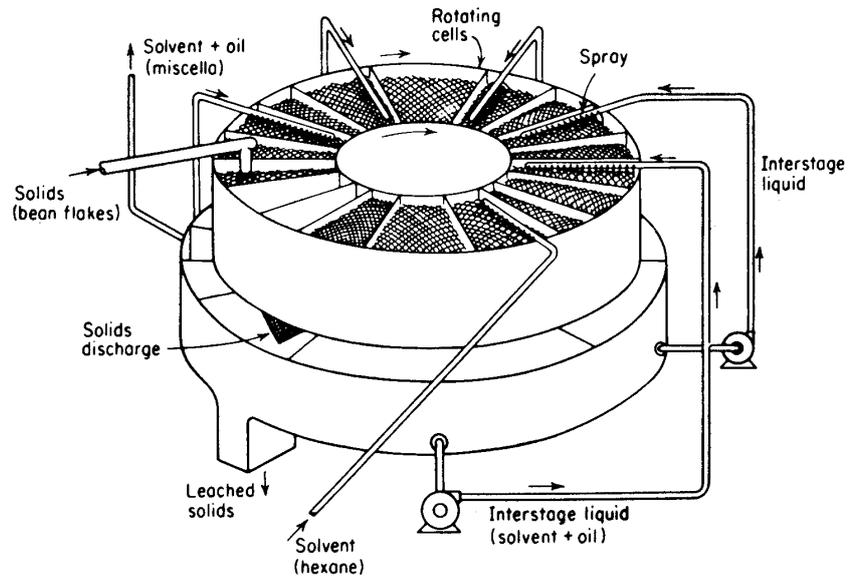


Figura 9.14: Extractor Rotocel

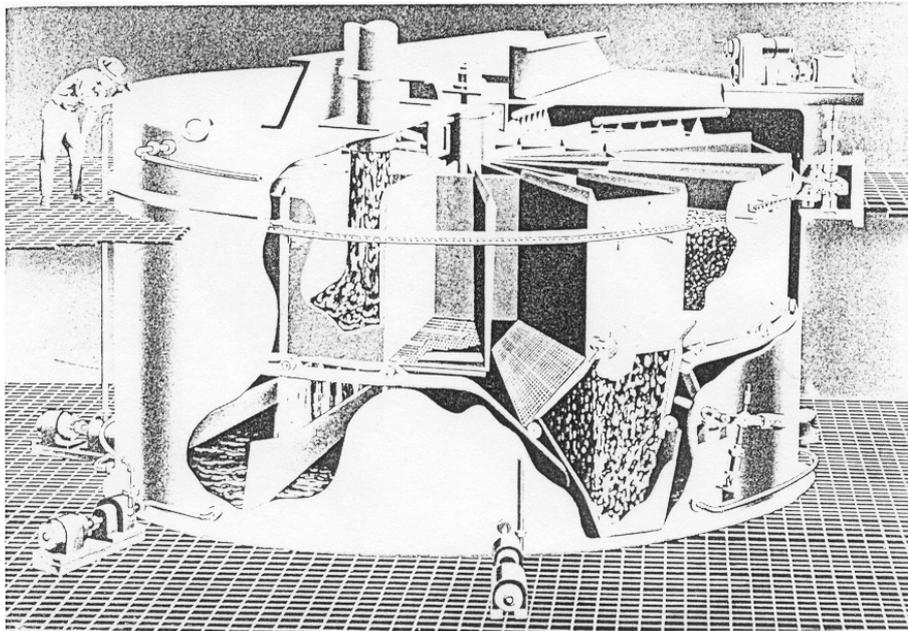
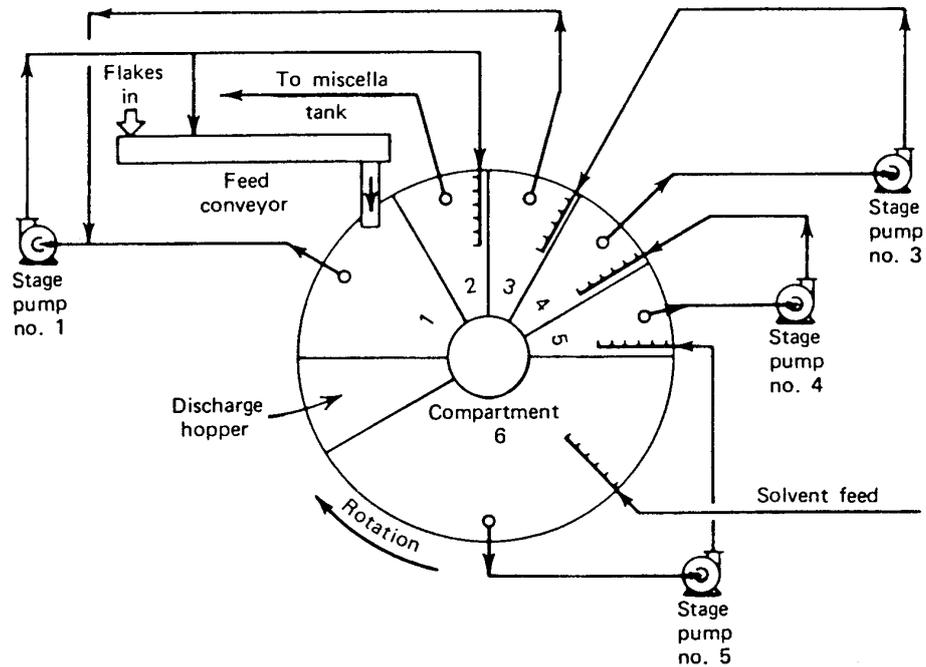


Figura 9.15: Extractor Rotocel

Otro tipo de extractor es el *Bollman* donde los cangilones se mueven en una noria vertical (figura 9.17). En el sentido descendente el flujo es equicorriente y en el ascendente contracorriente.

El mismo esquema del anterior se puede encontrar en horizontal, bien en cangilones (fig. 9.8) o bien sobre cinta continua (fig. 9.19). Otros como el extractor Kennedy (fig. 9.20) mueven el



**Figura 9.16:** Esquema de funcionamiento del extractor Rotocel

sólido con unas palas con perforaciones para que escurra. Una rasqueta separa el sólido de la pala para pasar al compartimento siguiente. El extractor *Contex*, también para la industria alimentaria, mueve los sólidos con dos tornillos sinfn. Se muestra en las figuras 9.21, 9.22 y 9.23.

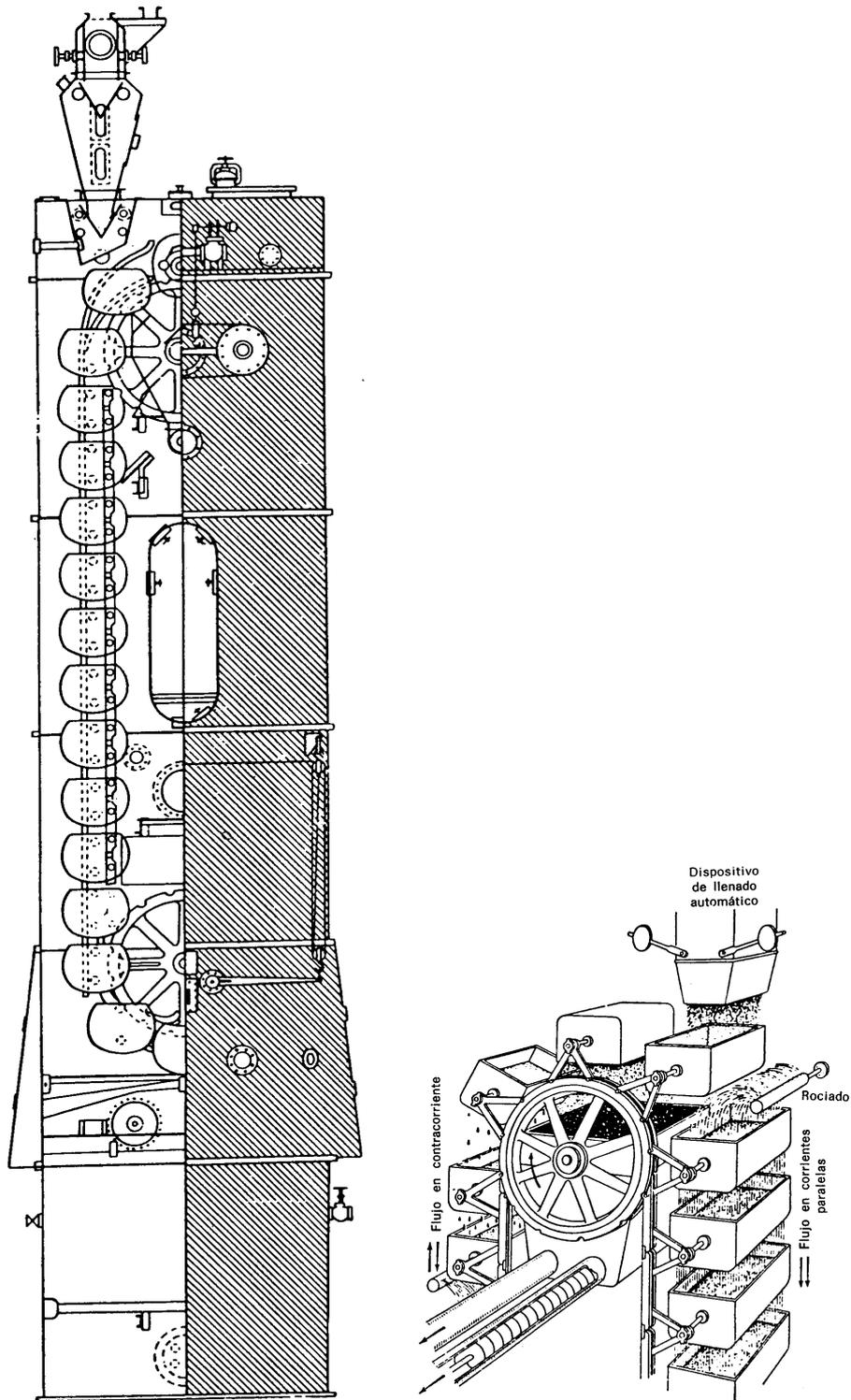


Figura 9.17: Extractor Bollman

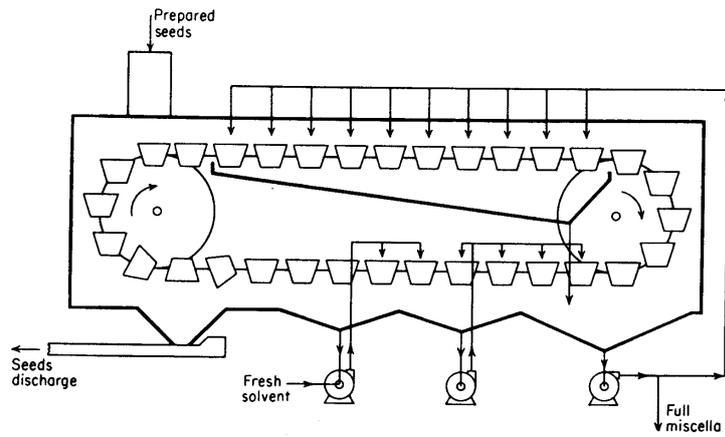


Figura 9.18: Extractor continuo horizontal con cangilones

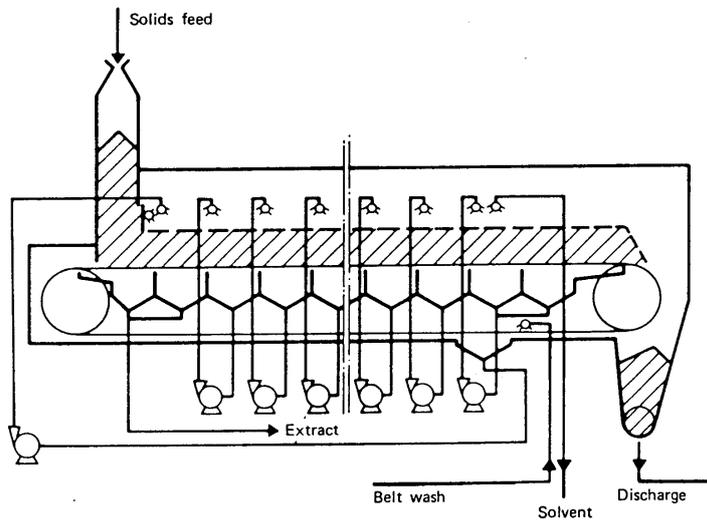


Figura 9.19: Extractor continuo horizontal sobre cinta continua

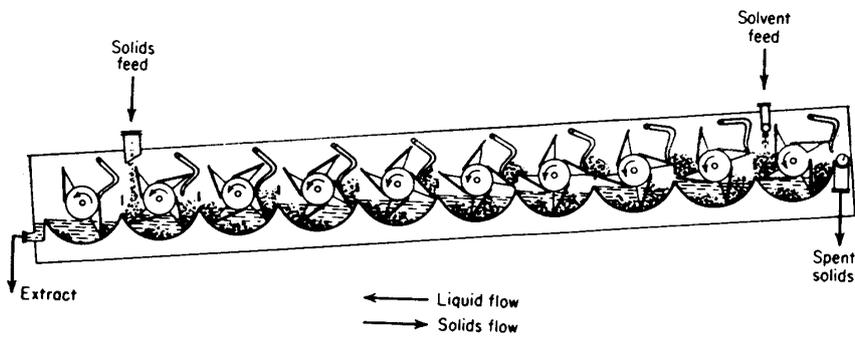


Figura 9.20: Extractor Kennedy

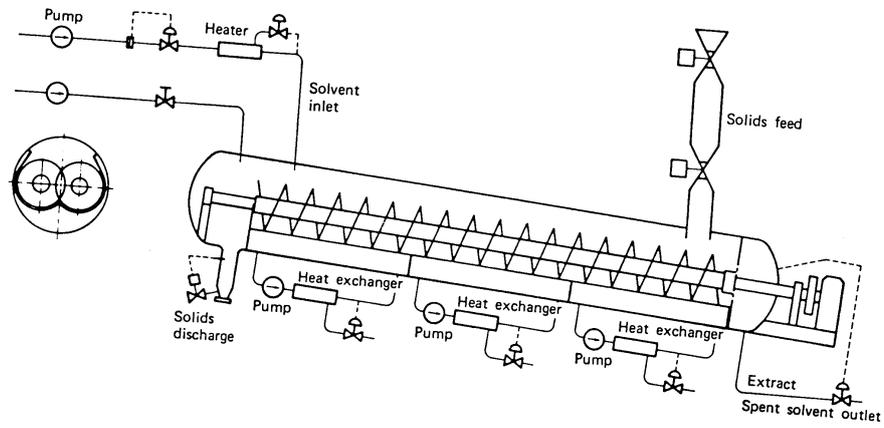
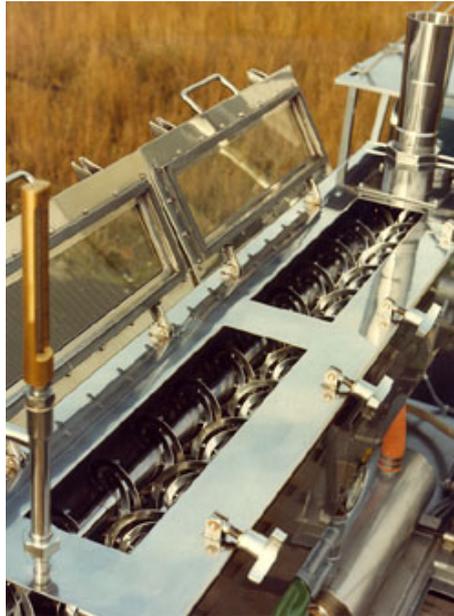


Figura 9.21: Extractor Contex



Figura 9.22: Extractor Contex



**Figura 9.23:** Extractor Contex

### 9.3. Cálculo

Los métodos de cálculo para determinar el número de etapas de lixiviación y lavado son similares a los de extracción líquido-líquido. La peculiaridad aquí es que los datos utilizados son de datos reales de las separaciones conseguidas para un determinado equipo y sistema. Los diagramas que se usan se han descrito en el capítulo de equilibrio y son fundamentalmente triangulares rectangulares y en base libre de sólido inerte. En las figuras 9.24 y 9.25 se muestran ejemplos del cálculo gráfico de equilibrio y número de etapas.

La modelización de la lixiviación es difícil y ha de recurrirse a la experimentación.

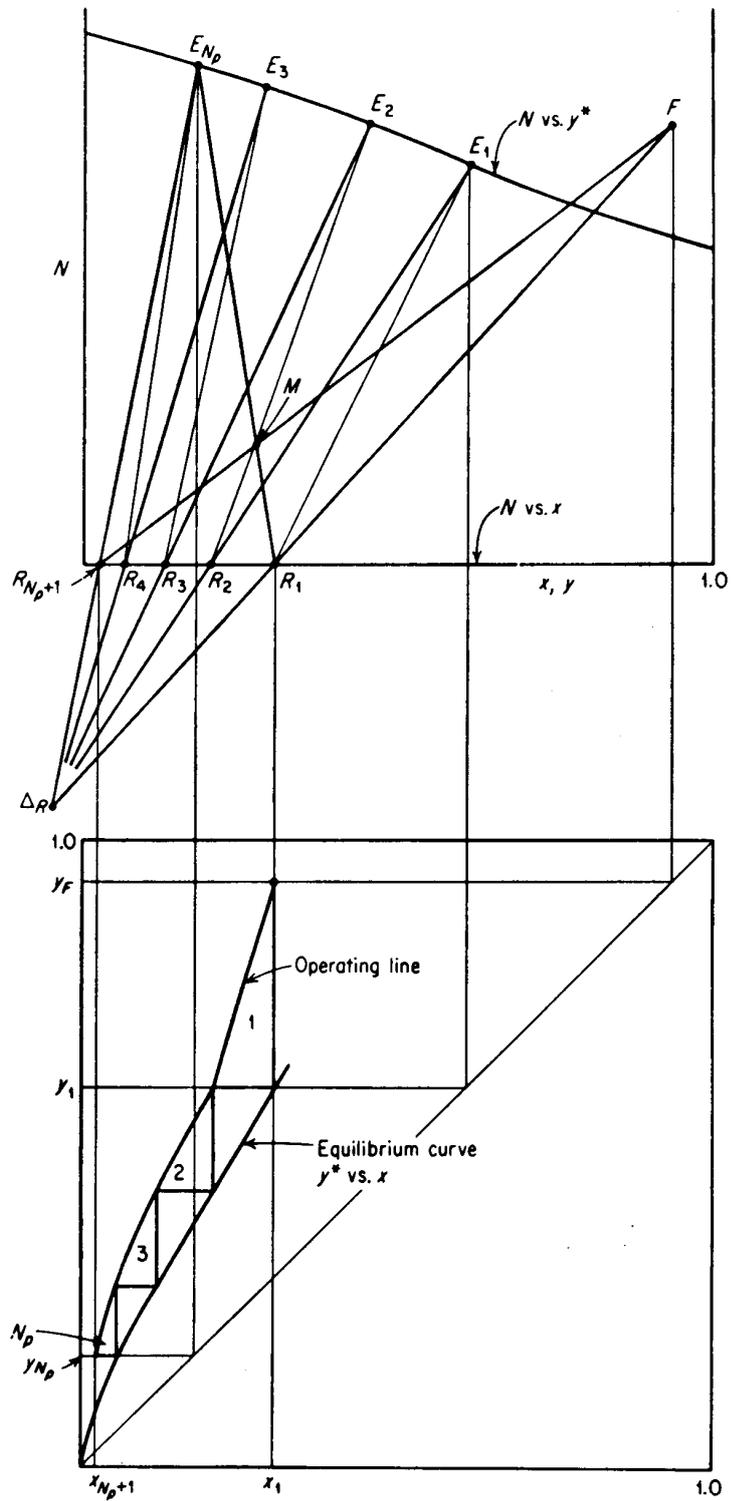


Figura 9.24: Cálculo gráfico del número de etapas con datos en base libre de sólido

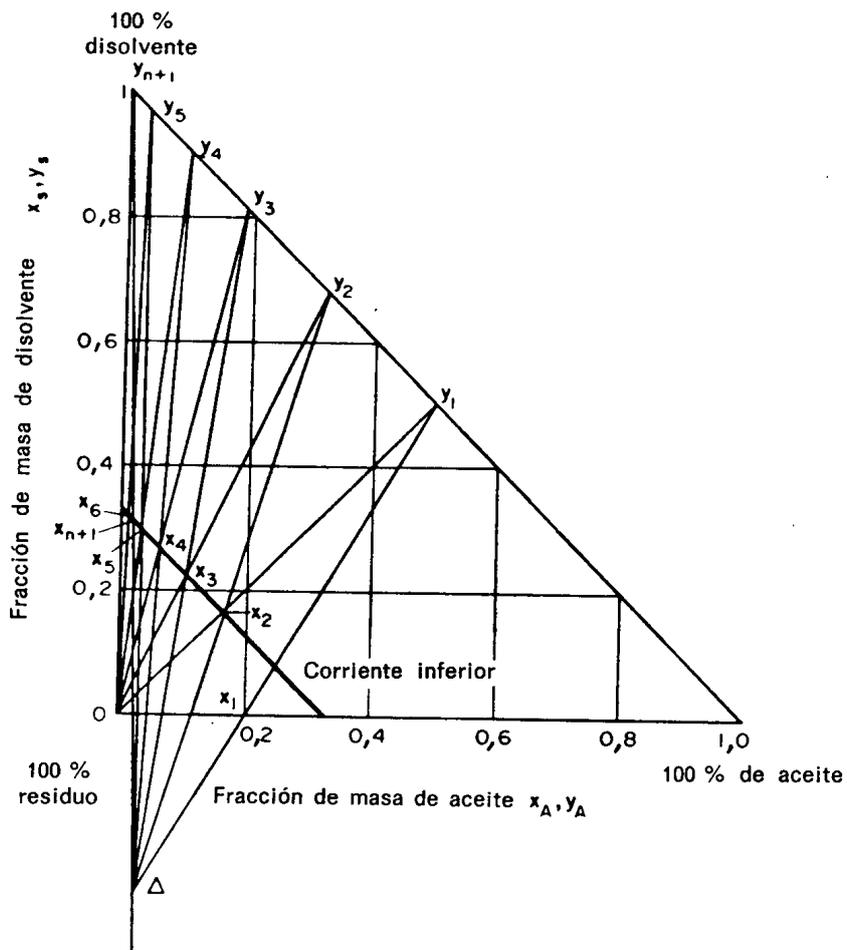


Figura 9.25: Cálculo gráfico del número de etapas con diagrama triangular

# Destilación discontinua

# 10

En la destilación discontinua (o por lotes, cargas, *batch*) no se tiene un proceso en régimen permanente como se ha considerado en los capítulos anteriores sino que las condiciones de operación varían constantemente durante el uso.

En el caso más frecuente la mezcla se alimenta en el fondo de la columna, extrayéndose por cabeza a lo largo de la operación una serie de productos de diferente composición. Por el fondo no se saca producto hasta que se acaba la operación y se retira el residuo final. Incluyendo la anterior, se pueden considerar tres configuraciones (figura 10.1) para las columnas de destilación discontinua:

1. Depósito en el fondo y columna de rectificación.
2. Depósito en cabeza y columna de agotamiento. No muy habitual, pero necesaria para separar mezclas que forman un azeótropo de mínimo punto de ebullición.
3. Depósito intermedio y secciones de rectificación y agotamiento. Aunque ha despertado cierto interés recientemente su uso es muy escaso.

La destilación continua es más eficiente desde el punto de vista energético y requiere menos personal de operación que la discontinua, pero esta última es una tecnología atractiva:

1. En laboratorios y pequeñas unidades donde no resulta rentable el coste aparejado a la operación en continuo. Además del equipo necesario como, por ejemplo, el sistema de control, para separar una mezcla de  $I$  componentes harían falta  $I - 1$  columnas en la operación continua, mientras que se podría hacer con una sola en discontinua. No obstante esta separación se haría en más tiempo y la mezcla tendría más posibilidades de degradarse.
2. En plantas multiproducto, por su flexibilidad. Con una sola columna se pueden separar diferentes mezclas.
3. Cuando la alimentación contiene elementos sólidos o pegajosos que pueden bloquear una columna de destilación en continuo.

Esta operación se encuentra con frecuencia en la industria farmacéutica y de química fina.

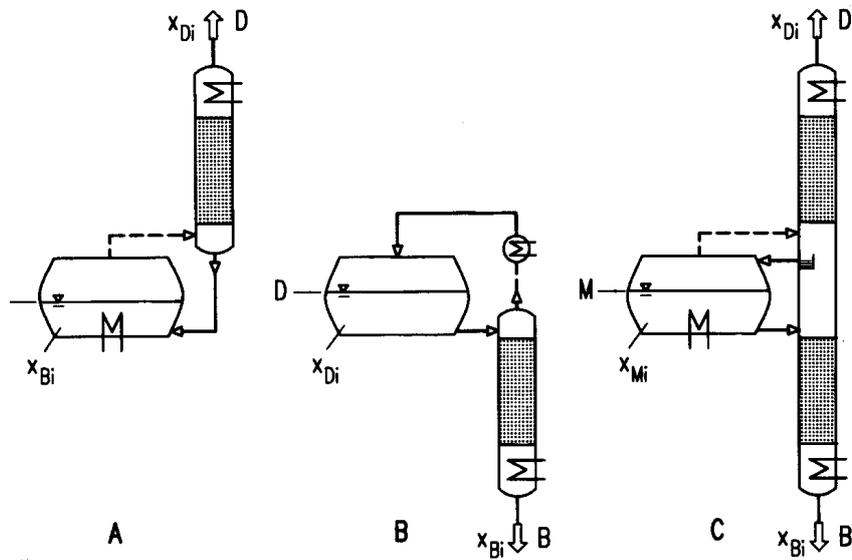


Figura 10.1: Configuraciones de columnas discontinuas

## 10.1. Destilación diferencial

En la destilación diferencial (o abierta o de Rayleigh) se tiene un recipiente donde se evapora de forma continua una mezcla líquida homogénea para producir un vapor que está en cada momento en equilibrio con el líquido que denominamos residuo. El vapor se saca de forma continua del recipiente, sin ningún tipo de reflujo. Así tenemos una etapa de equilibrio que evoluciona constantemente.

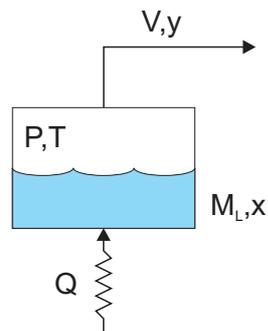


Figura 10.2: Destilación diferencial

### 10.1.1. Mezclas binarias

En el caso más simple, para una mezcla binaria, siendo:

$M_L(t)$	(mol)	Moles totales en el residuo líquido
$x(t)$	(frac. molar)	Composición del componente volátil en el residuo
$y(t)$	(frac. molar)	Composición del vapor en equilibrio
$V(t)$	(mol/s)	Caudal de salida del vapor

El sistema que tenemos es una etapa de equilibrio parecida a la de un flash, aunque con diferencias. Las ecuaciones en el caso del flash eran, por ejemplo:

$$F - (L + V) = 0 \quad (10.1)$$

$$Fz - (Lx + Vy) = 0 \quad (10.2)$$

$$Fh_F + Q - (Lh_L + Vh_V) = 0 \quad (10.3)$$

$$y - K_1x = 0 \quad (10.4)$$

$$(1 - y) - K_2(1 - x) = 0 \quad (10.5)$$

donde ya hemos sustituido las ecuaciones de suma de fracciones molares en la relación de equilibrio para el segundo componente.

En el caso de la destilación en régimen transitorio tenemos diferencias y podemos hacer algunas transformaciones:

1. Los balances de materia y energía deben incluir el término de acumulación en el tiempo. Por simplificar, se considerará aquí que sólo se produce en la fase líquida. La cantidad de ésta dentro del recipiente es  $M_L$ . Los balances quedarían como:

$$F - (L + V) = \frac{dM_L}{dt} \quad (10.6)$$

$$Fz - (Lx + Vy) = \frac{dM_Lx}{dt} = M_L \frac{dx}{dt} + x \frac{dM_L}{dt} \quad (10.7)$$

$$Fh_F + Q - (Lh_L + Vh_V) = \frac{dM_Lh_L}{dt} = M_L \frac{dh_L}{dt} + h_L \frac{dM_L}{dt} \quad (10.8)$$

2. La corriente de alimentación y la salida de líquido son nulas. En el comienzo de la operación la carga de líquido es  $M_{L,0}$  y  $x_0$  la concentración del componente más volátil. Teniendo en cuenta esto, los balances serían:

$$-V = \frac{dM_L}{dt} \quad (10.9)$$

$$-Vy = \frac{dM_Lx}{dt} = M_L \frac{dx}{dt} + x \frac{dM_L}{dt} \quad (10.10)$$

$$Q - Vh_V = \frac{dM_Lh_L}{dt} = M_L \frac{dh_L}{dt} + h_L \frac{dM_L}{dt} \quad (10.11)$$

3. Si el calor aportado  $Q$  no es un dato el balance de energía se puede desacoplar y calcularlo después de resolver las demás ecuaciones.

4. La combinación de las ecuaciones de equilibrio eliminando la composición del vapor conduce al cálculo del punto de rocío. En el balance por componentes podemos sustituir  $y = K_1x$  y  $-V = \frac{dM_L}{dt}$  quedando:

$$-V = \frac{dM_L}{dt} \quad (10.12)$$

$$-VK_1x = M_L \frac{dx}{dt} - xV \quad (10.13)$$

$$K_1x + K_2(1-x) = 1 \quad (10.14)$$

que despejando resulta:

$$\frac{dM_L}{dt} = -V \quad (10.15)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{V(1-K_1)x}{M_L} \quad (10.16)$$

$$K_1x + K_2(1-x) = 1 \quad (10.17)$$

que es un sistema de ecuaciones algebraicas y diferenciales (EAD) de tres variables: dos diferenciales,  $M_L$  y  $x$ , para las que hay que dar condiciones iniciales, y otra algebraica que será  $V$  o  $T$  —para  $P$  constante, en un sistema ideal— en función de los datos.

Un resultado clásico para la destilación discontinua es la ecuación de Rayleigh, que es simplemente mirar al mismo problema desde otro punto de vista. Se puede deducir bien a partir de las ecuaciones anteriores o de los balances diferenciales total y al componente más volátil en un instante  $t$ , en el que sale del recipiente una cantidad de vapor  $V dt$  con composición  $y$ :

$$-V dt = dM_L \quad (10.18)$$

$$-yV dt = d(M_Lx) = M_L dx + x dM_L \quad (10.19)$$

que combinadas dan:

$$y dM_L = M_L dx + x dM_L \quad (10.20)$$

Separando variables e integrando se llega a la ecuación de Rayleigh que relaciona el cambio en la cantidad de líquido y su composición:

$$\int_{M_{L,0}}^{M_L} \frac{dM_L}{M_L} = \ln \left( \frac{M_L}{M_{L,0}} \right) = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y-x} \quad (10.21)$$

En general esta ecuación no se puede integrar directamente. Si la relación de equilibrio  $K_1$  no depende de la composición,  $P$  es constante y la temperatura varía poco:  $y \approx K_1x$  con  $K_1$  constante:

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{K_1x-x} = \frac{1}{K_1-1} \ln \left( \frac{x}{x_0} \right) = \ln \left( \frac{M_L}{M_{L,0}} \right) \quad (10.22)$$

Otra simplificación más razonable es la de expresar  $y$  en función de la volatilidad relativa  $\alpha$  que frecuentemente varía poco con la temperatura:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (10.23)$$

que sustituida en la ecuación de Rayleigh da:

$$\frac{dM_L}{M_L} = \frac{dx}{\frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} - x} = \frac{1 + (\alpha - 1)x}{x(\alpha - 1)(1 - x)} dx = \frac{1}{\alpha - 1} \cdot \frac{dx}{x(1 - x)} + \frac{dx}{1 - x} \quad (10.24)$$

e integrando:

$$\ln \left( \frac{M_L}{M_{L,0}} \right) = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \left( \frac{x(1 - x_0)}{x_0(1 - x)} \right) + \ln \left( \frac{1 - x_0}{1 - x} \right) \quad (10.25)$$

que también podemos expresar como:

$$\frac{M_L}{M_{L,0}} = \left( \frac{x(1 - x_0)}{x_0(1 - x)} \right)^{\frac{1}{\alpha - 1}} \left( \frac{1 - x_0}{1 - x} \right) = \left( \frac{x}{x_0} \right)^{\frac{1}{\alpha - 1}} \left( \frac{1 - x_0}{1 - x} \right)^{\frac{\alpha}{\alpha - 1}} \quad (10.26)$$

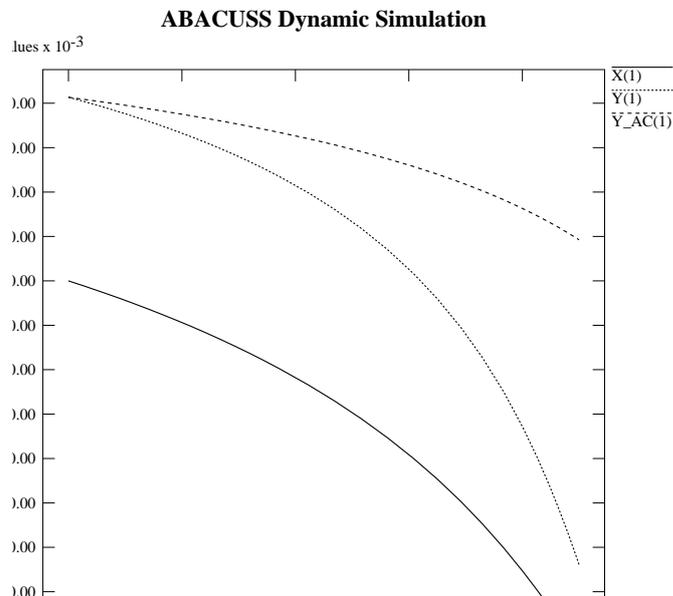


Figura 10.3: Evolución de composiciones en destilación diferencial

### 10.1.2. Mezclas ternarias. Curvas de residuo líquido

Al pasar de dos a tres componentes se debe añadir un balance de materia y una relación de equilibrio a las ecuaciones del apartado anterior. En particular, en la deducción de la ecuación de Rayleigh:

$$-V dt = dM_L \quad (10.27)$$

$$-y_1 V dt = d(M_L x_1) = M_L dx_1 + x_1 dM_L \quad (10.28)$$

$$-y_2 V dt = d(M_L x_2) = M_L dx_2 + x_2 dM_L \quad (10.29)$$

Sustituyendo la primera ecuación en las otras dos y despejando obtenemos de nuevo la ecuación de Rayleigh:

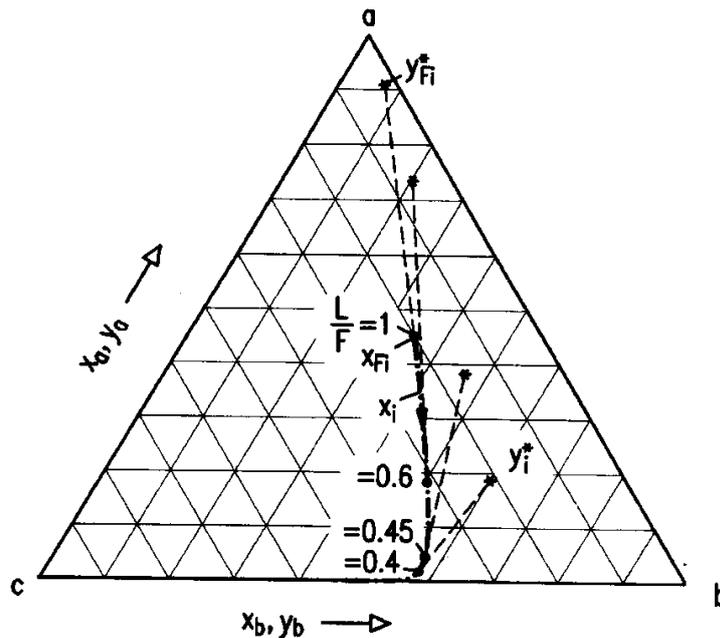
$$\frac{dM_L}{M_L} = \frac{dx_1}{y_1 - x_1} \quad (10.30)$$

$$\frac{dM_L}{M_L} = \frac{dx_2}{y_2 - x_2} \quad (10.31)$$

Combinadas las dos llegamos a:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{y_1 - x_1}{y_2 - x_2} \quad (10.32)$$

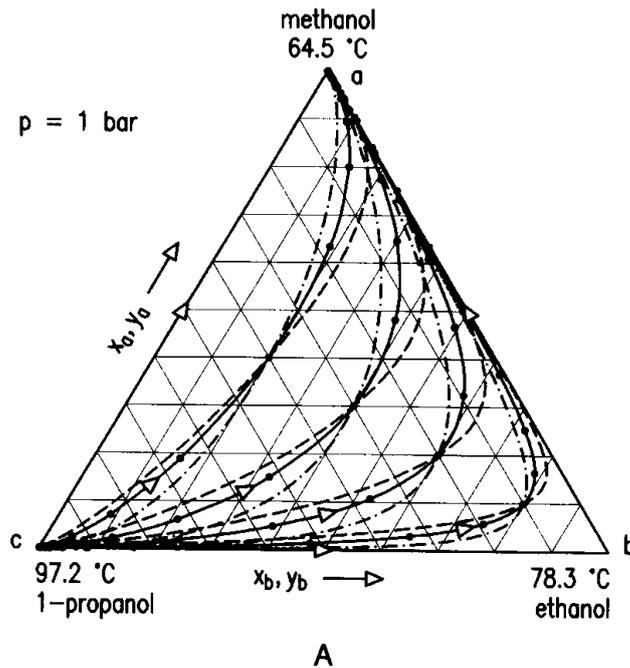
Esta ecuación describe el cambio en la composición del líquido en una destilación diferencial cuya trayectoria es la llamada *curva de residuo líquido*. Con relación al diagrama ternario de la figura 10.4, donde la curva de residuo líquido es la línea de trazos y puntos y las de trazos unen composiciones de líquido y vapor en equilibrio, podemos ver que el significado de la ecuación 10.32 es que la recta que para cada punto de la curva de residuo (composición del líquido) conecta con el de la composición del vapor en equilibrio es tangente a la curva de residuo líquido.



**Figura 10.4:** Curva de residuo líquido con composiciones de líquido y vapor en equilibrio

El sentido de la evolución de la composición del líquido, indicado por una flecha, es de concentración en los componentes más pesados. Las curvas de residuo líquido, que sólo dependen del equilibrio L/V para los componentes, son muy parecidas a las líneas de destilación estudiadas —con sentido contrario— y muestran sus mismas características con puntos de comienzo e inicio para los haces de curvas y separatrices en sistemas con azeótropos.

Si en lugar de evaporar un líquido separando el vapor condensamos un vapor separando el líquido obtenemos unas curvas también parecidas a las anteriores que son las curvas de residuo vapor, que muestran la evolución de la composición del vapor. En las figuras 10.5-10.11 se representan para sistemas iguales o similares a los estudiados en capítulos anteriores las curvas de residuo líquido (punto y trazo), las curvas de residuo vapor (trazos) y las líneas de destilación (continuas). En general las líneas de destilación se encuentran entre las dos de residuo.



**Figura 10.5:** Curvas de residuo líquido y vapor y líneas de destilación

La integración de las ecuaciones diferenciales que describen el sistema permite calcular la evolución de las composiciones en el líquido y el vapor en función de la cantidad destilada como se muestra en la figura 10.12.

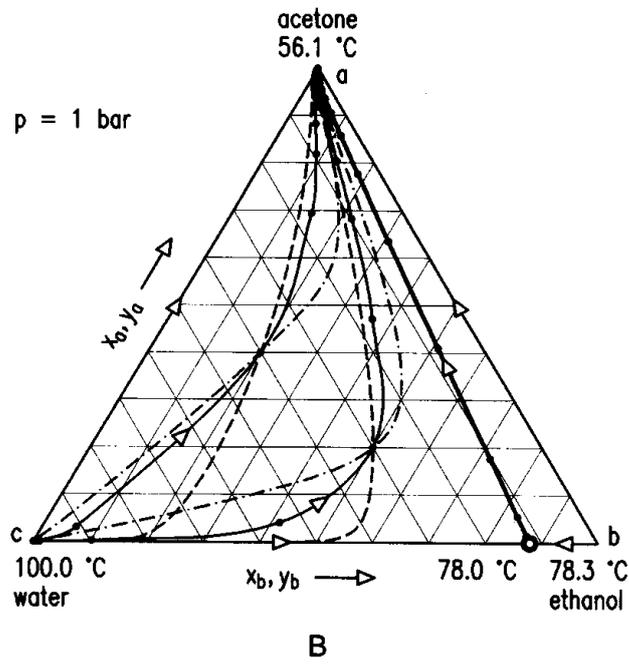


Figura 10.6: Curvas de residuo líquido y vapor y líneas de destilación

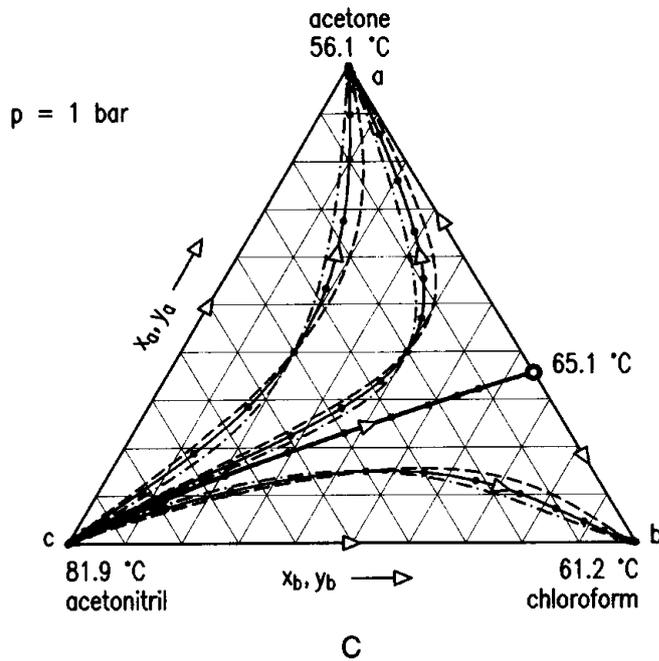


Figura 10.7: Curvas de residuo líquido y vapor y líneas de destilación

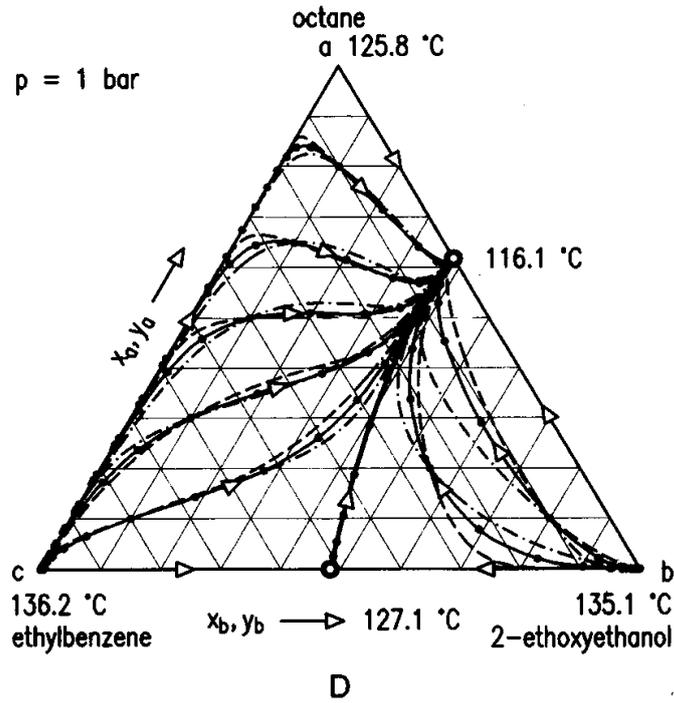


Figura 10.8: Curvas de residuo líquido y vapor y líneas de destilación

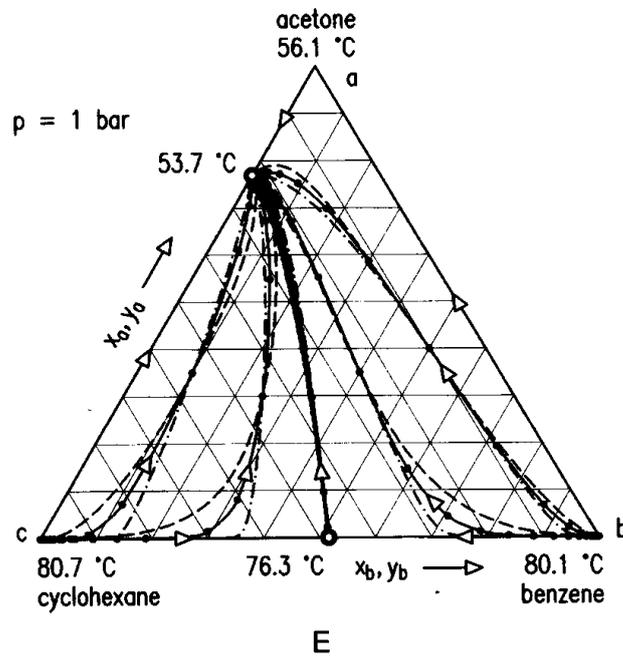


Figura 10.9: Curvas de residuo líquido y vapor y líneas de destilación

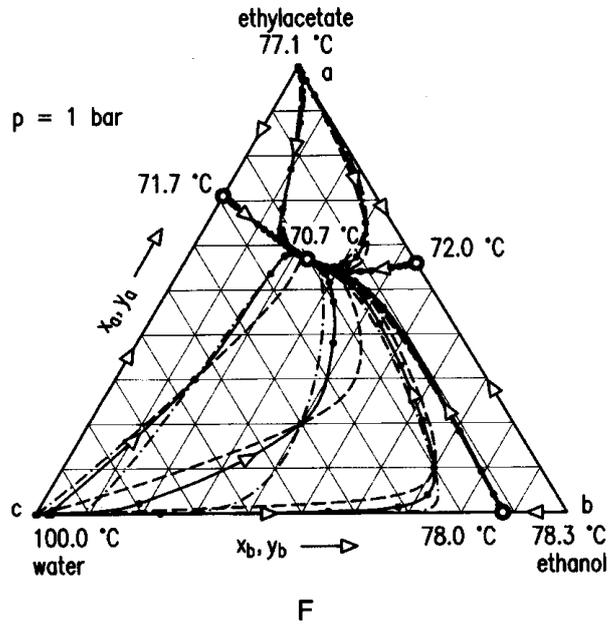


Figura 10.10: Curvas de residuo líquido y vapor y líneas de destilación

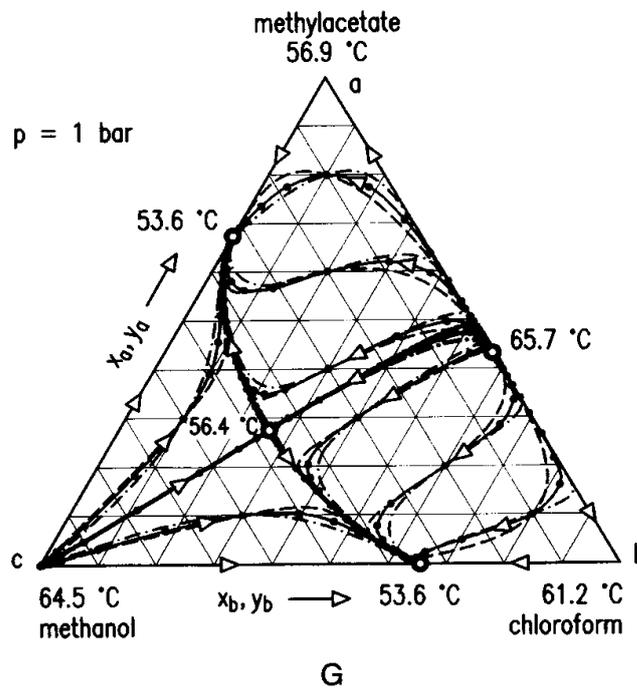


Figura 10.11: Curvas de residuo líquido y vapor y líneas de destilación

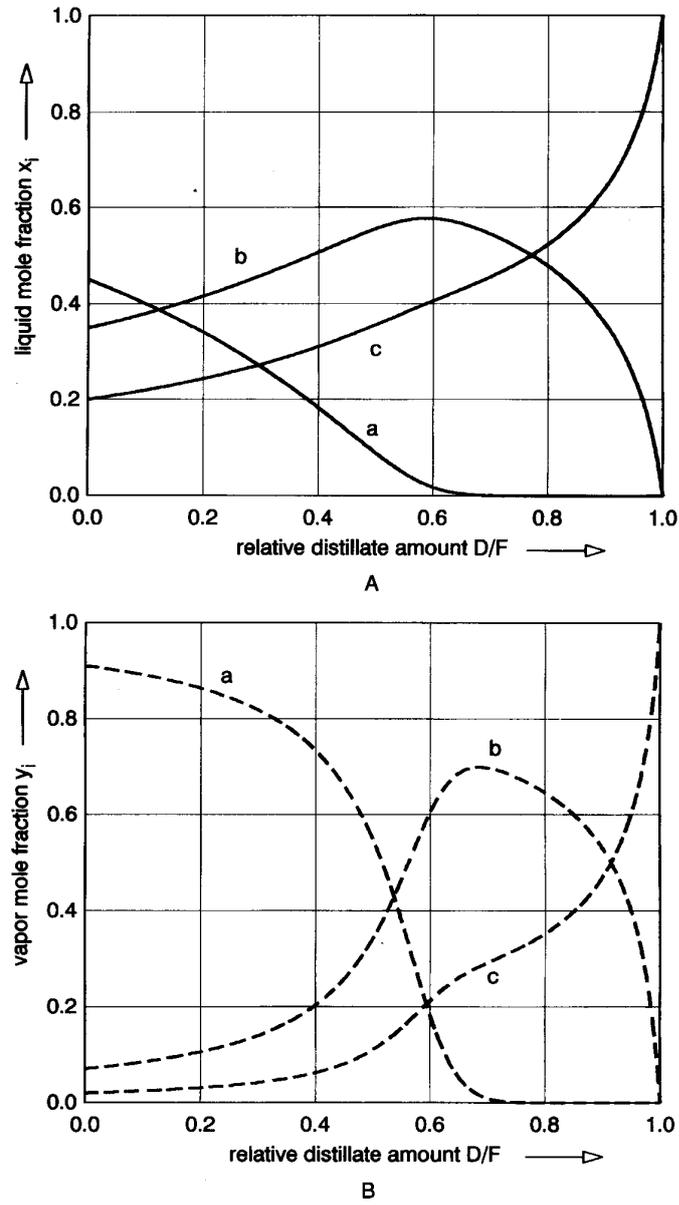


Figura 10.12: Evolución de las composiciones en la destilación diferencial de un sistema ternario

## 10.2. Destilación por lotes de sistemas binarios

Como en los sistemas continuos, con una etapa de equilibrio se consigue una separación pobre, por lo que en la práctica se recurre a sistemas multietapa o de contacto continuo para mejorarla, con columnas similares.

Como se dijo al comienzo, la configuración más frecuente es la de una columna de rectificación. En una primera aproximación, despreciando el líquido y el vapor —fundamentalmente el primero por la diferencia de densidad— retenidos en los platos o relleno, podemos hacer un balance de materia similar al de la destilación diferencial:

$$-dD = dM_B \quad (10.33)$$

$$-x_D dD = d(M_B x_B) = M_B dx_B + x_B dM_B \quad (10.34)$$

siendo  $dD$  la cantidad de destilado que se extrae en un instante  $dt$  con una composición  $x_D$ , no el destilado acumulado. Repitiendo las operaciones conocidas:

$$\frac{dB}{B} = \frac{dx_B}{x_D - x_B} \quad (10.35)$$

Ahora la composición del destilado es función de la composición en el fondo, del número de etapas ( $N$ ), de la relación de equilibrio (simplificando  $\alpha$ ) y de la relación de reflujo ( $R$ ):

$$x_D = f(x_B, N, \alpha, R) \quad (10.36)$$

Esta función puede determinarse gráficamente con el diagrama de McCabe-Thiele.

En la operación habitual, al inicio se carga la mezcla que se quiere separar en el depósito/hervidor. En las condiciones de presión o vacío fijadas se lleva la columna hasta alcanzar el régimen permanente a reflujo total. En ese momento se comienza a extraer destilado controlando la relación de reflujo.

Como la composición varía en el destilado, aumentando con el tiempo la proporción de componentes pesados, una forma de trabajar es:

1. Producir un *corte* ligero, esto es, separar en un depósito la primera fracción destilada de forma que no se rebase la especificación.
2. Producir un corte intermedio hasta que el residuo tenga la composición deseada para el producto de fondo.
3. Reciclar el corte intermedio para la siguiente carga.

Interesa que la separación sea significativa y se reduzca el corte intermedio, lo que se consigue con más platos o relleno, o aumentando la relación de reflujo. Dos políticas de operación son normales en columnas de rectificación por lotes:

- Operación con reflujo constante.
- Operación con composición de destilado constante.

### 10.2.1. Operación con reflujo constante

Fijado un caudal de vapor en el interior de la columna por la carga del hervidor —según se ha diseñado—, si se mantiene el reflujo constante varían de forma continua las composiciones de cabeza y residuo.

Se puede utilizar el diagrama de McCabe-Thiele para seguir de forma aproximada la evolución de la operación, obteniéndose una recta de operación con pendiente constante determinada por el reflujo, que se va desplazando hacia abajo según varían las composiciones. Se puede hacer una integración gráfica de la misma utilizando el análisis del párrafo anterior.

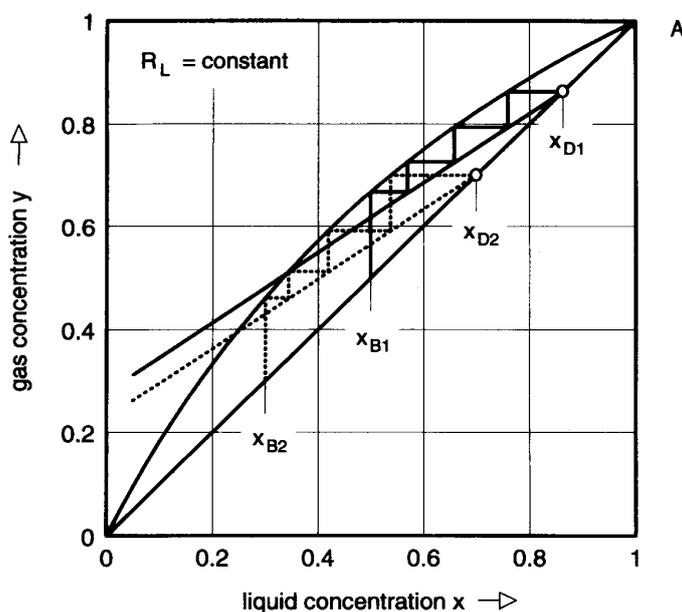


Figura 10.13: Destilación binaria con reflujo constante

El destilado que sale de la columna inicialmente tiene una pureza mejor que la especificada y al final del corte peor, siendo la composición media del acumulado la que fija la duración de la primera fase. Posteriormente se separa el corte intermedio hasta que la composición en el fondo es la deseada para el producto pesado.

### 10.2.2. Operación con composición de destilado constante

Otra forma de operar que resulta más eficiente es variar el reflujo para mantener una composición de salida constante. Sin embargo, su realización práctica requiere una instrumentación más compleja por lo que sólo se justifica en plantas de tamaño o valor económico suficiente.

De nuevo se puede analizar su evolución con un diagrama de McCabe-Thiele. Ahora la recta de operación varía su pendiente de forma progresiva, pero pasando siempre por el mismo punto del destilado.

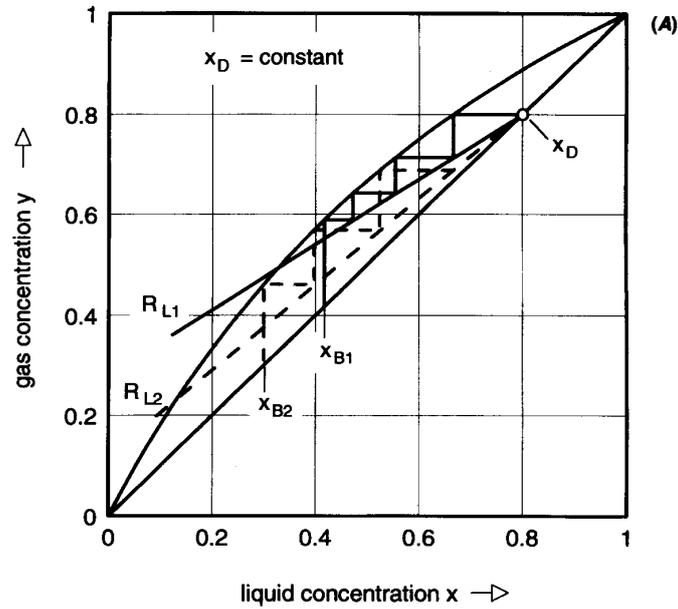


Figura 10.14: Destilación binaria con composición del destilado constante

### 10.2.3. Consumo energético

En general, la operación con composición de destilado constante consume menos energía que la de relación de reflujo constante. Para conseguir el consumo mínimo, un problema de optimización dinámica, se varían composición y relación de reflujo de forma continua durante la operación, aumentando la última y disminuyendo la primera como se muestra en la figura 10.15, donde se compara con los otros dos modos de operación.

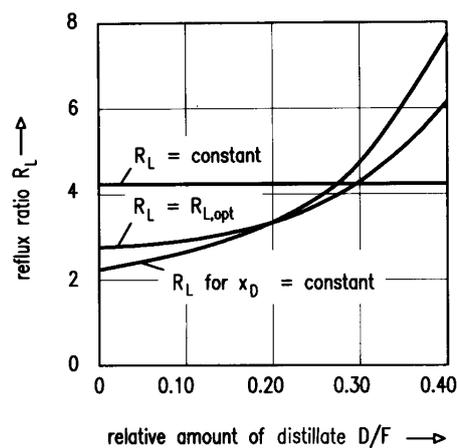


Figura 10.15: Relación de reflujo en función de la cantidad relativa de destilado

Si se comparan los consumos de la operación discontinua con reflujo o composición constante y la operación continua, se obtienen los resultados de la figura 10.16, donde en ordenadas se representa la energía mínima necesaria relativa a la necesaria para evaporar la alimentación,  $Fr$ :

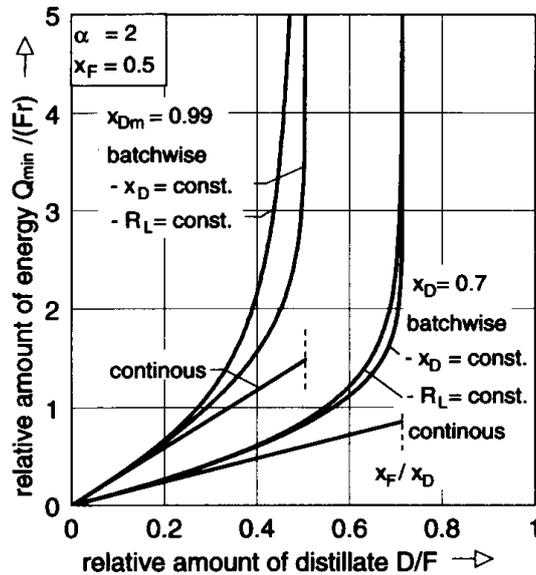


Figura 10.16: Comparación de consumos mínimos para operación continua y por lotes

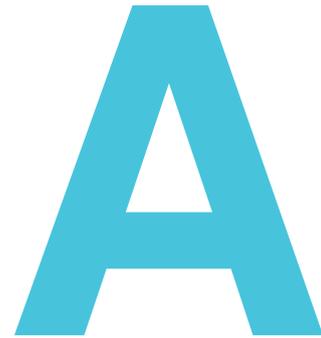
Para deducirla se ha supuesto un número infinito de platos. Como se ve, para la misma relación destilado/alimentación la operación continua es siempre más económica. Además el consumo para la destilación discontinua aumenta asintóticamente cuando la relación  $D/F$ , que por balance es:

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_B}{x_{Dm} - x_B} \quad (10.37)$$

—siendo  $x_{Dm}$  la composición media del destilado— se aproxima a  $x_F/x_{Dm}$ , esto es, cuando queda muy poco componente volátil en el depósito ( $x_B \approx 0$ ). La conclusión es que la destilación discontinua resulta especialmente desfavorable cuando hay que reducir mucho la composición del componente volátil en el residuo.

En todos los modos de operación el consumo es mayor a mayor pureza en los productos.

# Elementos para la representación de datos de equilibrio



## A.1. Expresión de composiciones de mezclas

Para la representación de datos de equilibrio y cálculos utilizaremos diversas formas de expresar las composiciones:

1. Fracciones molares ( $x$ ) o másicas ( $w$  si hay que distinguirlas de las molares). Se pueden expresar como porcentajes.
2. Razones o relaciones molares o másicas, generalmente para el soluto. Es la relación entre los moles (o masa) del componente y el resto de moles (o masa) en la mezcla. Su relación con las fracciones es:

$$X = \frac{x}{1-x}$$

La relación inversa es:

$$x = \frac{X}{1+X}$$

3. Composiciones en base libre de un componente (en moles o masa). Por ejemplo, para una mezcla con tres componentes  $A$ ,  $B$  y  $C$ , las composiciones en base libre de  $B$  valen:

$$\begin{aligned}x'_A &= \frac{f_A}{f_A + f_C} \\x'_B &= \frac{f_B}{f_A + f_C} \\x'_C &= \frac{f_C}{f_A + f_C}\end{aligned}$$

Según el tipo de sistema la nomenclatura puede cambiar.

## A.2. Diagramas triangulares para sistemas ternarios

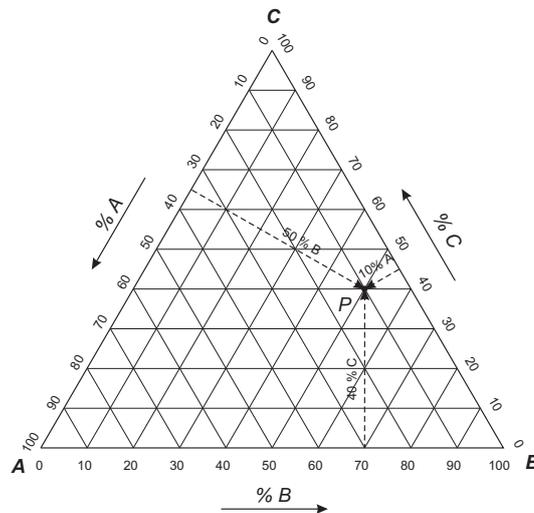
Para representar los datos de equilibrio de un sistema ternario es frecuente utilizar diagramas triangulares, fijando la presión y la temperatura. Se suelen usar de dos tipos:

1. Triangulares equiláteros
2. Triangulares rectangulares

La representación es igual en los dos, siendo las ventajas del segundo que no requiere disponer de un pautado triangular y que las escalas pueden ser diferentes en cada eje. La pequeña desventaja es que sólo se suelen representar dos escalas de composición, calculando la del tercer componente por diferencia.

En cualquiera de los dos se cumple:

- Los vértices del triángulo representan a los componentes puros.
- Los lados del triángulo representan sistemas binarios con los componentes de los vértices contenidos.
- Un punto en interior del triángulo corresponde a una mezcla ternaria. La cantidad de un componente en la mezcla se mide por la distancia perpendicular desde el lado opuesto al vértice que lo representa.



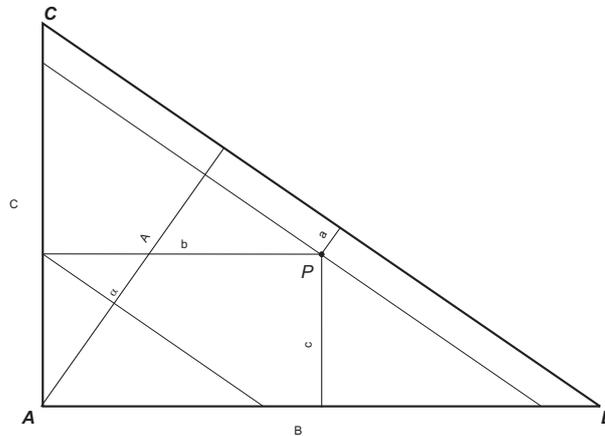
**Figura A.1:** Diagrama triangular equilátero

La propiedad de un triángulo equilátero es que la suma de las distancias perpendiculares a los lados desde cualquier punto es igual a la altura del triángulo. Haciendo que la altura represente el 100% (o la unidad) de composición (moles, masa o incluso volumen), los porcentajes o fracciones de cada componente en la mezcla que representa un punto del triángulo viene dada por las distancias a los lados.

Por comodidad, las escalas se representan en los lados del triángulo. Para el componente cuya presencia como puro (100%) es el vértice superior podemos elegir cualquiera de los lados que no son la

base para situar la escala, cuyo sentido de mayores composiciones para ese componente será siempre ascendente.

En un triángulo rectángulo, cualesquiera que sean las longitudes de los lados, lo que se cumple es que la suma de las fracciones de alturas de las distancias perpendiculares a los lados es igual a la unidad.



**Figura A.2:** Representación en diagrama triangular rectangular

Se puede hacer una demostración mediante el teorema de Tales (los segmentos determinados en dos rectas por el corte de rectas paralelas son proporcionales). Siendo  $A$ ,  $B$  y  $C$  las tres alturas del triángulo y  $a$ ,  $b$  y  $c$  las distancias del punto  $P$  a los lados, trazamos dos paralelas a la hipotenusa que pasen por  $P$  y a la altura  $c$  en el lado  $\overline{AC}$ . Llamaremos  $\alpha$  a la distancia desde la hipotenusa al corte de la segunda paralela con la altura que parte del vértice  $A$ . Por el teorema de Tales:

$$\frac{c}{A - \alpha} = \frac{C}{A}$$

Las dos paralelas determinan en el lado  $\overline{AB}$  un segmento de longitud  $b$  que resulta proporcional según las alturas:

$$\frac{b}{\alpha - a} = \frac{B}{A}$$

Despejando el denominador del primer término y sumando ambas expresiones obtenemos:

$$A - \alpha + \alpha - a = A \frac{c}{C} + A \frac{b}{B}$$

$$1 = \frac{a}{A} + \frac{b}{B} + \frac{c}{C}$$

Normalmente sólo se representan las coordenadas en los ejes perpendiculares, debiendo deducirse la del tercer componente por diferencia.

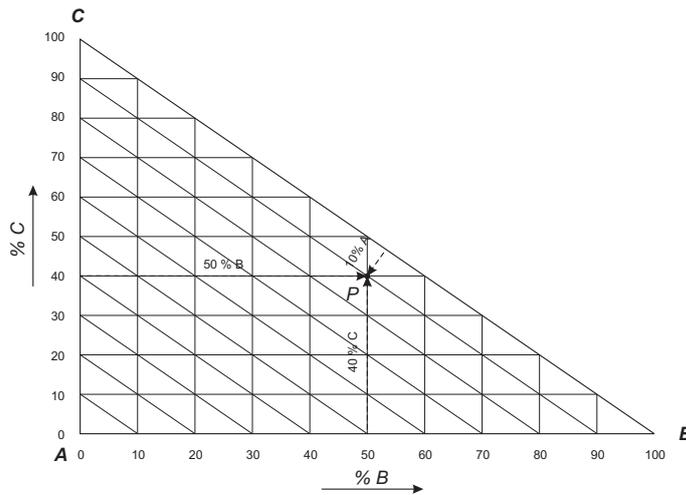


Figura A.3: Diagrama triangular rectangular

### A.3. Operaciones en un diagrama triangular

En los diagramas triangulares se pueden realizar cálculos de forma gráfica. La combinación de una serie de operaciones elementales se usa en métodos de análisis y diseño. Recordaremos las más habituales.

#### A.3.1. Mezclas y separaciones: la regla de la palanca

La adición de una cantidad  $E$  de una mezcla de composición  $y$  y una cantidad  $R$  de otra de composición  $x$  produce una mezcla  $M$  (*punto suma o de mezcla*) cuya composición  $z$  en el diagrama se encuentra sobre la recta que une los dos puntos  $E$  y  $R$  y a una distancia inversamente proporcional a la cantidad de las mezclas de partida (*regla de la palanca*):

$$\frac{\overline{RM}}{\overline{ME}} = \frac{E}{R} \quad (\text{A.1})$$

(Nótese que estamos utilizando  $E$ ,  $R$  y  $M$  para designar tanto la cantidad como el punto en el diagrama de las mezclas).

Esta relación gráfica no es más que la expresión de los balances de materia total y por componentes:

$$E + R = M \quad (\text{A.2})$$

$$Ey_1 + Rx_1 = Mz_1 \quad (\text{A.3})$$

$$Ey_2 + Rx_2 = Mz_2 \quad (\text{A.4})$$

$$Ey_3 + Rx_3 = Mz_3 \quad (\text{A.5})$$

Eliminando  $M$  en los balances por componentes y sacando factor común con  $E$  y  $R$ :

$$Ey_1 + Rx_1 = (E + R)z_1 \quad \Rightarrow \quad E(y_1 - z_1) = R(z_1 - x_1) \quad (\text{A.6})$$

$$Ey_2 + Rx_2 = (E + R)z_2 \quad \Rightarrow \quad E(y_2 - z_2) = R(z_2 - x_2) \quad (\text{A.7})$$

$$Ey_3 + Rx_3 = (E + R)z_3 \quad \Rightarrow \quad E(y_3 - z_3) = R(z_3 - x_3) \quad (\text{A.8})$$

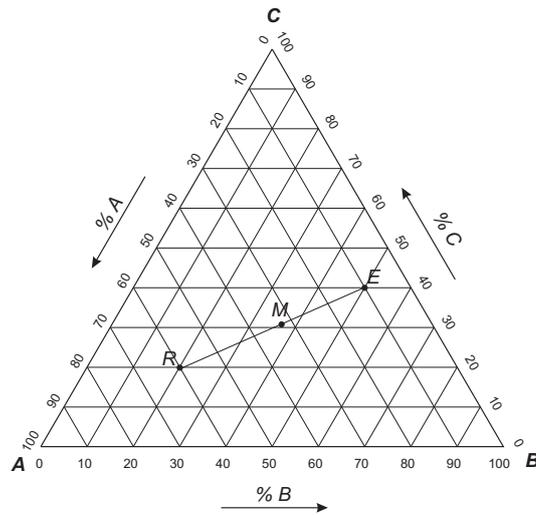


Figura A.4: Punto suma

(En realidad la tercera ecuación se deduce de la relación de las composiciones).

De donde:

$$\frac{E}{R} = \frac{z_1 - x_1}{y_1 - z_1} = \frac{z_2 - x_2}{y_2 - z_2} = \frac{z_3 - x_3}{y_3 - z_3} = \frac{\overline{RM}}{\overline{ME}} \quad (\text{A.9})$$

Esto es,  $M$  está en la recta que une  $E$  y  $R$  y la relación de distancias desde  $M$  a ambos es inversamente proporcional a sus masas.

De la misma forma podemos obtener las relaciones:

$$\frac{E}{M} = \frac{\overline{RM}}{\overline{RE}} \quad \frac{R}{M} = \frac{\overline{EM}}{\overline{ER}} \quad (\text{A.10})$$

Una separación es un proceso en el que a partir de una cantidad  $M$  de composición  $\mathbf{z}$  se obtienen dos cantidades  $E$  y  $R$  de mezclas de composiciones  $\mathbf{y}$  y  $\mathbf{x}$  respectivamente. Como queremos indicar con la notación, se trata del mismo proceso con distintos datos y las anteriores relaciones siguen siendo válidas.

En este caso, si conocemos el punto  $M$  y el  $E$  sabemos que  $R$  se encontrará en la recta que los une y al otro lado de  $M$  —puesto que  $E + R = M$ . Es importante entender el sentido de los límites: no podemos quitar lo que no hay —a no ser que hablemos del signo de las corrientes. Consideremos la relación (A.1) en la siguiente forma:

$$\frac{\overline{RM}}{\overline{ME}} = \frac{E}{M - E} \quad (\text{A.11})$$

Para una composición fija de  $E$ , cuando aumentamos la cantidad separada en  $E$ , el punto representativo de  $R$  se mueve sobre la recta que une  $E$  y  $M$  alejándose de  $M$ . En cierto momento el punto  $R$  se sale de triángulo, lo que significa que estamos intentando sacar de algún componente más cantidad de la que hay presente en  $M$ .

### A.3.2. Mezclas con la misma relación de composiciones entre dos componentes

Si tenemos una mezcla  $P$  y queremos determinar el lugar geométrico de los puntos donde la relación de composiciones entre, por ejemplo,  $B$  y  $C$  ( $x_B/x_C$ ) es constante podemos conseguirlo mediante la adición o eliminación de distintas cantidades de  $A$  de la mezcla. El resultado es la recta que une el vértice  $A$  con  $P$ .

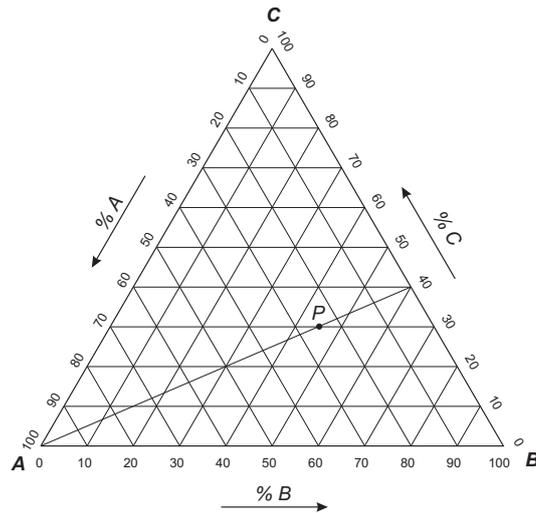


Figura A.5: Relación constante de composiciones para  $B$  y  $C$

### A.3.3. Mezclas con la misma relación de composiciones entre un componente y los restantes

Lo que buscamos ahora es, por ejemplo:

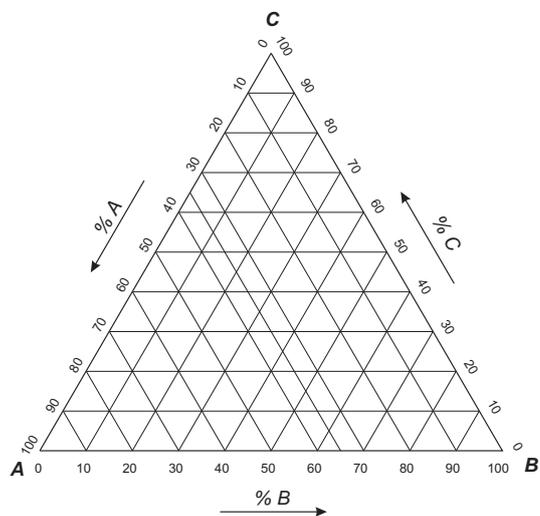
$$\frac{x_A}{x_B + x_C} = \alpha$$

En realidad estamos hablando de puntos con composición constante de  $A$  y son rectas paralelas al lado opuesto a su vértice:

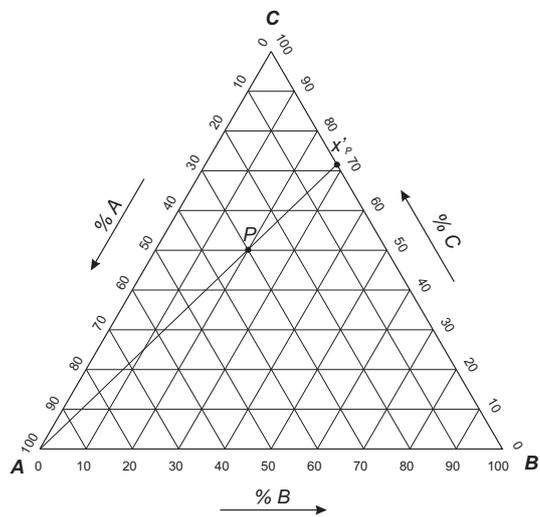
$$\alpha = \frac{x_A}{x_B + x_C} = \frac{x_A}{1 - x_A} \Rightarrow x_A = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (\text{A.12})$$

### A.3.4. Composición en base libre de uno de los componentes

La composición de una mezcla  $P$  en base libre del componente  $A$  se obtiene eliminando toda la cantidad de  $A$  que contenga: se prolonga la recta que une  $A$  y  $P$  hasta que corte en el lado  $BC$ , donde se puede leer la composición. Naturalmente, esto sólo es válido para los componentes  $B$  y  $C$ .



**Figura A.6:** Relación constante de A con el resto de componentes



**Figura A.7:** Composición en base libre de A

# Bibliografía

- [1] *Aspen Plus User Guide*, volume I. Aspen Technology, Cambridge, version 10 edition, 1998.
- [2] R. Billet. *Packed Towers in Processing and Environmental Technology*. VCH, Weinheim, 1995.
- [3] J. F. Boston and H. I. Britt. A radically different formulation and solution of the single-stage flash problem. *Comp. Chem. Eng.*, 2:109–122, 1978.
- [4] J. R. Couper, W. R. Penney, J. R. Fair, and S. M. Walas. *Chemical process equipment: Selection and design*. Gulf Professional, 2nd edition, 2004.
- [5] J. A. Garcia and J. R. Fair. Distillation sieve trays without downcomers: Prediction of performance characteristics. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 41:1632–1640, 2002.
- [6] Glitsch, Inc. *Ballast Tray Design Manual*. Bulletin nº 4900. 4 edition, 1974.
- [7] J. Gmehling, J. Menke, J. Crafczyk, and K. Fischer. *Azeotropic Data, Part I and Part II*. VCH-Publishers, Weinheim, New York, 1994.
- [8] J. Gmehling, U. Onken, and W. Arlt. *Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection*. Dechema Chemistry Data Series, Frankfurt/Main, 1977–(más de 40 volúmenes que se siguen ampliando).
- [9] E. Hala, J. Pick, V. Fried, and O. Vilin. *Vapour-Liquid Equilibrium*. Pergamon Press, Oxford, 1958.
- [10] R. J. Hengstebeck. *Destilación. Principios y métodos de diseño*. Comp. Ed. Continental, México D.F., 1964.
- [11] M. Hirata, S. Ohe, and K. Nagahama. *Computer Aided Data Book of Vapour-Liquid Equilibria*. Elsevier, Tokyo, 1975.
- [12] L. Horsley. *Azeotropic Data III*. American Chemical Society, Washington, D.C., 1973.
- [13] C. J. King. *Separation Processes*. McGraw-Hill, New York, 2nd edition, 1980.

- [14] H. Z. Kister. *Distillation Design*. McGraw-Hill, Boston, 1992.
- [15] J. M. Lacalle, J. Turet, R. Nieto, J. Honduvilla, A. Teijeiro, M. C. González, and F. Herrero. *Termodinámica*. E.T.S. Ingenieros Industriales – U.P.M., Madrid, 2<sup>a</sup> edition, 1997.
- [16] M. Lockett. *Distillation tray fundamentals*. Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- [17] J. Prausnitz, T. Anderson, E. Grens, C. Eckert, R. Hsieh, and J. O’Connell. *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1980.
- [18] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, 4<sup>th</sup> edition, 1987.
- [19] L. M. Rose. *Distillation design in practice*. Elsevier, Amsterdam, 1985.
- [20] J. D. Seader and E. J. Henley. *Separation process principles*. John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [21] J. G. Stichlmair and J. R. Fair. *Distillation. Principles and Practice*. Wiley-VCH, New York, 1998.
- [22] Sulzer Chemtech. *Structured Packings for distillation and absorption*. 1997.
- [23] R. E. Treybal. *Mass-transfer operations*. McGraw-Hill, Auckland, 3<sup>rd</sup> international edition, 1981.
- [24] M. V. Winkle. *Distillation*. McGraw-Hill, New York, 1967.