

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SELECCIÓN DE UN ARRASTRADOR PARA
LA SEPARACIÓN DE UNA MEZCLA AZEOTRÓPICA**

T E S I S

QUÉ PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

MIGUEL ANGEL ROMO FLORES

MEXICO D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente Prof. JESÚS TORRES MERINO

Vocal Prof. JOSÉ ANTONIO ORTIZ RAMÍREZ

Secretario Prof. GENOVEVO SILVA PICHARDO

1er Suplente Prof. MARIA LUISA GALICIA PINEDA

2º Suplente Prof. JOSÉ FERNANDO BARRAGAN AROCHE

FACULTAD DE QUÍMICA

JESÚS TORRES MERINO

ASESOR DEL TEMA

MIGUEL ANGEL ROMO FLORES

SUSTENTANTE

CONTENIDO

Resumen	3
Objetivo	4
Introducción	5
Lista de símbolos	9

CAPÍTULO I.- Bases para el análisis de una mezcla azeotrópica

1.1 Azeotropía.	11
1.1.1 Equilibrio de fases líquido-vapor, no idealidad y azeotropía.	12
1.1.2 ¿Qué es azeotropía?	15
1.2 Fenómenos físicos que llevan a la no idealidad y azeotropía.	20
1.3 Separación por destilación.	21
1.4 Identificación de un azeótropo	23

CAPÍTULO II.- Herramientas para el estudio de mezclas azeotrópicas

2.1 Diagramas de equilibrio vapor-líquido (EVL).	26
2.2 Diagramas isotérmicos de mezclas ternarias.	30
2.3 Diagramas de curvas del residuo.	33
2.3.1 Propiedades de las curvas del residuo: puntos singulares.	36
2.3.2 Regla de la azeotropía.	39
2.3.3 Estructura de los diagramas de curvas del residuo.	40
2.4 Diagramas de límites de destilación.	44
2.5 Relación entre los diagramas ternarios EVL.	46

CAPÍTULO III Procesos de separación: Generalidades	55
3.1 Destilación híbrida por membrana	56
3.1.1 La Pervaporación	57
3.2 Destilación con variación de presión.	59
3.3 Destilación mediante la adición de un arrastrador.	60
CAPÍTULO IV Destilación azeotrópica: Selección de un arrastrador	63
4.1 Destilación azeotrópica heterogénea	66
4.2 Destilación azeotrópica homogénea	76
4.3 Destilación extractiva	91
Conclusiones	98
Referencias	101
Glosario	104

Introducción

¿Cómo se puede separar una mezcla azeotrópica? Dada la naturaleza de la mezcla se puede determinar el medio de separación. Principalmente se requiere considerar las características de cada mezcla en particular. Las mezclas pueden comportarse de acuerdo a leyes que las suponen ideales, sin embargo en la naturaleza raramente se presenta esta idealidad. La formación de azeótropos puede introducir un obstáculo para el proceso de separación. Sin embargo también, puede ser utilizada para promover o mejorar la separación. En esta tesis se muestran las posibilidades y limitaciones impuestas por la formación de azeótropos en mezclas líquidas. Y se enfoca a la selección de un arrastrador para promover las técnicas de separación basadas en la destilación azeotrópica.

Motivación Y Relevancia Industrial

La destilación es el proceso de separación dominante, más que todas las otras operaciones combinadas como son: la extracción, la absorción, la adsorción, cristalización, y otras tecnologías basadas en membranas. De hecho, las columnas de destilación destinadas a separar mezclas consumen más del 95% de la energía total usada en las separaciones industriales de procesos químicos en todo el mundo.

“No es fácil proponer mejoras a una tecnología tan vieja como es la destilación, y además, aminorar el impacto económico y debido a esto las mejoras al método pueden ser muy valiosas. Los ingenieros en el área tienen la responsabilidad de hacer de la destilación, un método de separación más eficaz y efectivo, siempre que se reconozcan los casos en los que realmente no sea la mejor opción” []

En todas las mezclas líquidas existen fuerzas de atracción intermolecular. Cuando se mezclan dos o más líquidos, las interacciones moleculares entre sus componentes pueden provocar que la mezcla sea “inseparable” por destilación ordinaria, en particular cuando las composiciones del líquido y vapor en equilibrio son iguales a una presión dada dentro de un intervalo de temperatura. Específicamente a estas mezclas se le llama azeótropos. El fenómeno de la azeotropía juega un papel importante en el equilibrio vapor-líquido dentro de los procesos de separación como es la destilación, como lo son de forma similar los puntos eutécticos y peritéticos en los sistemas sólido-líquido.

Para poder desarrollar nuevos procesos de separación de mezclas azeotrópicas, existe la necesidad de visualizar los fenómenos fundamentales del equilibrio de fases de los azeótropos. La curva de temperatura-composición en el equilibrio vapor-líquido define la región factible de operación en la que cualquier proceso de destilación real debe operar. La existencia de azeótropos complica la estructura de esta curva y el comportamiento de la destilación de una mezcla azeotrópica multicomponente puede ser muy complejo. El principal interés en los diagramas de equilibrio azeotrópico es conocer todas las restricciones fisicoquímicas impuestas en los procesos de separación por la naturaleza de la mezcla en cuestión. El análisis de los diagramas provee una visión importante para la elección óptima de los métodos de separación, el diseño y síntesis de los sistemas de separación por destilación azeotrópica.

Una representación gráfica puede brindarnos un enfoque diferente y fácil de entender. Ya que los seres humanos tienen la habilidad de identificar los problemas al verlos plasmados en modelos físicos y así poder extraer la información necesaria de éstos. En un gráfico el observador puede ver los efectos de los cambios claramente y a menudo las fuentes de un problema cuando se vuelve obvio.

La comprensión de la ocurrencia de azeótropos es importante por dos motivos. En primer lugar, los azeótropos no se pueden separar por destilación simple, en un

intervalo particular de presión. Sin embargo, en segundo término, los azeótropos se pueden utilizar para separar mezclas que por lo general, no se separan por destilación simple, ó bien, para incrementar el rendimiento de recuperación de algunos componentes presentes en ciertas mezclas.

La presencia frecuente de azeótropos en una mezcla de multicomponentes puede llegar a delimitar las regiones de la destilación en las cuales los tipos de separaciones factibles son limitados. Por lo tanto, los productos generados en un proceso de separación tal como una destilación por lotes, son altamente dependientes en la composición inicial de la mezcla. Para separar una mezcla en sus componentes puros, se puede requerir una secuencia de procesos batch y se pueden utilizar diferentes configuraciones de columnas.

El primer paso para la síntesis de un proceso de destilación azeotrópica, implica la selección de uno o más arrastradores, la determinación del diagrama de curvas del residuo y la secuencia de cortes del producto, así como identificar una o más configuraciones de la columna. El segundo paso es el diseño del proceso, que implica la búsqueda de los parámetros óptimos del proceso. Pero la complejidad del segundo paso depende de las soluciones obtenidas en el primer paso porque la eficacia de la destilación azeotrópica es determinada en gran parte por la opción de un arrastrador conveniente.

La recuperación de disolventes en la industria química

El eslabón primordial de la industria en México es la industria química ya que de ella provienen la mayoría de las materias primas utilizadas en otros sectores industriales.

Actualmente la industria química genera por su naturaleza grandes cantidades de desechos y la imperativa necesidad de cuidar el medio ambiente a obligado a los gobiernos a establecer normas cada vez más estrictas en materia de desechos

Introducción

industriales, aunado a estas restricciones y el alto costo de los disolventes, en los últimos años se ha difundido la responsabilidad de mejorar los procesos para reducir la generación de desechos y paralelamente proponer nuevos métodos de recuperación de disolventes.

Resumen

Dentro de los procesos de separación, el tema de mezclas azeotrópicas es de gran interés en la industrial química, especialmente en aquellas donde se manejan disolventes. Esto se debe a que un gran número de disolventes forman sistemas no ideales que a menudo resultan en la formación de azeótropos.

Las mezclas azeotrópicas pueden ser eficazmente separadas mediante una destilación azeotrópica o extractiva, por la adición al sistema de un material ajeno a la mezcla original llamado "arrastrador".

Estas técnicas permiten romper azeótropos, y son una buena opción para la separación y purificación de componentes. Estos procesos se basan en la selección de un arrastrador adecuado para llevar a cabo esta acción. Por lo tanto la investigación y selección de un buen arrastrador es un paso determinante para el desarrollo y diseño de estos procesos.

Para analizar el término azeotropía, existe la necesidad de visualizar los fenómenos fundamentales de la no-idealidad y el equilibrio de fases donde se desarrolla el azeótropo. Esta tesis incluye un estudio sobre el comportamiento de mezclas azeotrópicas binarias y ternarias, siendo el análisis de los diagramas, una herramienta eficaz para la predicción de factibles separaciones. Además presenta una serie de reglas para la selección del arrastrador en una destilación azeotrópica.

La revisión bibliográfica permite visualizar una gran cantidad de aplicaciones prácticas de los procesos de separación azeotrópica y extractiva, información a partir de la cual se propone como ilustración, algunos métodos para la separación de los componentes de la mezcla etanol-agua.

Objetivo

Objetivo

- Plantear las herramientas y metodología para la selección de un arrastrador que permita la separación de los componentes de una mezcla azeotrópica.

Bases para el análisis de una mezcla azeotrópica

En la mayoría de los casos, las mezclas azeotrópicas requieren de métodos especiales para facilitar su separación. Por lo que se requiere la investigación de un agente arrastrador.

Este capítulo trata sobre el fenómeno de azeotropía, planteando algunas condiciones generales en la separación de mezclas azeotrópicas.

1.1 Azeotropía.

El término azeótropo significa “hervir sin cambio” (del griego a–sin, zeo–hervir, tropos–cambio), y denota una mezcla de dos o más componentes donde las composiciones del equilibrio vapor–líquido son iguales a una temperatura y presión dadas. Los azeótropos han sido a veces confundidos como un solo componente porque hierven a una temperatura constante. Sin embargo, para un azeótropo una variación en la presión cambia no solamente su temperatura de ebullición, sino también la composición de la mezcla, y esto fácilmente lo distingue de un componente puro.

El término mezcla azeotrópica fué introducido por Wade y Merriman en 1911, para designar a aquellas mezclas caracterizadas por tener un mínimo o un máximo en la presión de vapor bajo condiciones isotérmicas, o bien, un punto extremo (máximo o mínimo) en la temperatura de ebullición a una presión constante. El término se ha utilizado desde entonces para los sistemas líquidos que forman uno o varios azeótropos. La mezcla cuya composición corresponde a un punto extremo (es decir, el punto donde la fase líquida esta en equilibrio con la fase vapor y tienen la misma composición $x = y$) se llama azeótropo. Si a una temperatura de equilibrio la mezcla líquida es homogénea (sólo una fase líquida), el azeótropo es un azeótropo homogéneo o homoazeótropo. Si la fase del vapor coexiste con dos fases líquidas en equilibrio, es un azeótropo heterogéneo o heteroazeótropo. Las mezclas que no forman azeótropos se llaman zeotrópicas. [5,7]

1.1.1 Equilibrio de fases vapor-líquido, no idealidad y azeotropía

Equilibrio vapor-líquido

Se dice que una solución líquida esta en equilibrio con sus vapores cuando las presiones de sus componentes en la fase líquida y vapor son iguales.

$$P_{AL} = P_{AV}$$

Los datos básicos de cualquier problema de destilación son los de equilibrio entre las fases líquida y gaseosa del sistema sometido a destilación, por tal motivo es necesario disponer de diagramas de puntos de ebullición, en estos diagramas se representa la relación que existe, entre el punto de ebullición y la composición de las fases en equilibrio a presión constante para todas las mezclas de un líquido A (de punto de ebullición t_a) y un líquido B (de punto de ebullición t_b) mostrado en el diagrama binario de la Figura 1.1, siendo el líquido A el más volátil. En tal diagrama se han representado las temperaturas en el eje de las ordenadas y las composiciones en el eje de las abscisas. El diagrama esta formado por dos curvas cuyos extremos coinciden. Cualquier punto sobre la curva superior corresponde a vapor que tiene por composición la marcada por su abscisa y , y que por condensación a la temperatura correspondiente a su ordenada t_1 produce un líquido de composición x (por ejemplo punto e). Cualquier punto de la curva inferior que tiene la composición indicada por su abscisa x , corresponde a un líquido que comenzará a hervir produciendo un vapor de composición y , todo ello a una temperatura t_1 (por ejemplo el punto d). Cualquier par de puntos situados sobre la misma horizontal pero en diferentes curvas, representan composiciones de líquido y vapor que se encuentran en equilibrio a la temperatura indicada por la horizontal que pasa por los dos (por ejemplo los puntos e y d). Para todos los

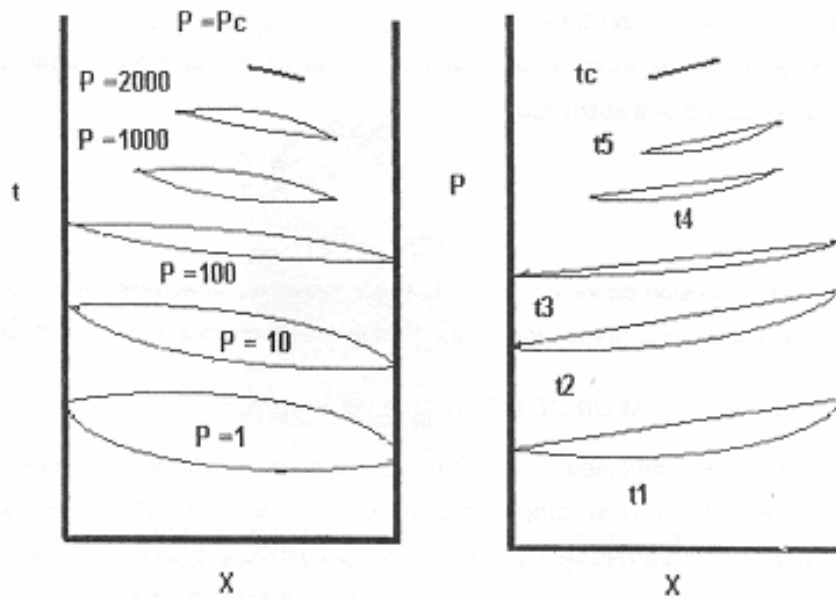


Figura 1.2. Diagrama temperatura-composición. Izquierda: Diagrama t-x a diferentes presiones, Derecha: Diagrama P-x a diferentes temperaturas.

Ley de Raoult

Para llevar a acabo la separación de mezclas ideales (estos sistemas se encuentran lejos de las condiciones críticas, bajas presiones y componentes similares), podemos usar la ley de Raoult en el equilibrio líquido- vapor.

Cuando un líquido se disuelve en otro (totalmente miscible), la presión parcial de cada uno decrece, la ley de Raoult establece que para cualquier mezcla, la presión parcial de cualquiera de sus componentes, será igual a la presión de vapor del componente puro por su composición:

$$P_i = P^o x_i$$

Para aquellos sistemas que siguen la ley de Dalton para los gases ideales y la ley de Raoult para líquidos, se tiene:

$$y_i = \frac{P_i}{P} = \frac{P_i^0 x_i}{P}$$

1.1.2 ¿Qué es azeotropía?

En resumen, se puede decir, que de bajas a moderadas presiones y temperaturas fuera del punto crítico el comportamiento de los componentes de una mezcla en estado gaseoso es ideal, y no así para la fase líquida en equilibrio, por lo que la expresión anterior se puede expresar en términos del coeficiente de actividad:

$$y_i P = x_i \gamma_i(T, x) P_i^0(T), \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Por lo tanto, cuando $\gamma_i = 1$, se dice que la mezcla es ideal y la ecuación se simplifica como se menciono anteriormente:

$$y_i P = x_i P_i^0(T), \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Las mezclas no ideales presentan desviaciones positivas ($\gamma_i > 1$) o negativas ($\gamma_i < 1$), a la ley de Raoult. Figura 1.3.

Así por definición,

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

y la energía libre de Gibbs en exceso será:

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i$$

por lo que en el caso ideal cuando $\gamma_i = 1$ entonces:

$$\overline{G}_i^E = 0$$

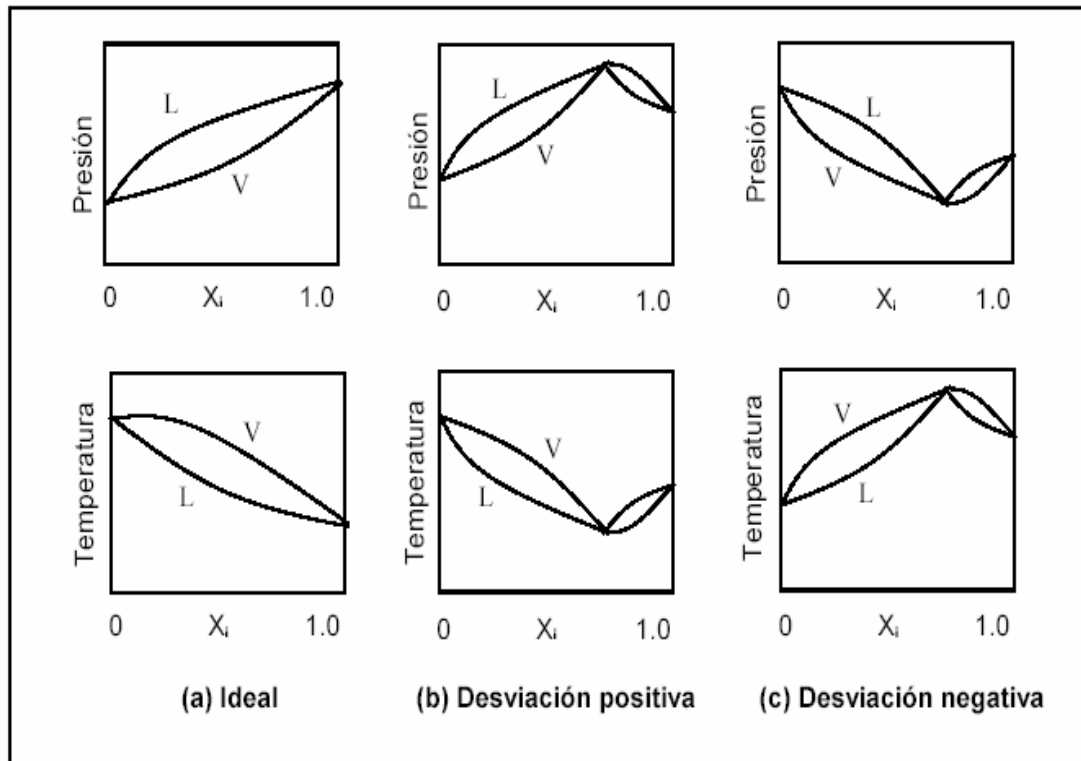


Figura 1.3 Diagrama de presión de vapor y punto de ebullición para sistemas que muestran: (a) Idealidad, (b) desviación positiva y (c) desviación negativa.

Un azeótropo es homogéneo sólo si está presente una fase líquida. El punto de ebullición máximo de un azeótropo homogéneo puede presentarse, si las desviaciones de la ley de Raoult, son negativas ($\gamma_i < 1$). Para que un azeótropo homogéneo presente un punto de ebullición mínimo, es necesario que las desviaciones de la ley de Raoult sean positivas ($\gamma_i > 1$), Figura 1.4a. Si las desviaciones positivas son lo suficientemente grandes ($\gamma_i \gg 1$) puede ocurrir la separación de las fases y se formara un azeótropo heterogéneo, con punto de ebullición mínimo y con una fase vapor en equilibrio con las dos fases líquidas, Figura 1.4b.

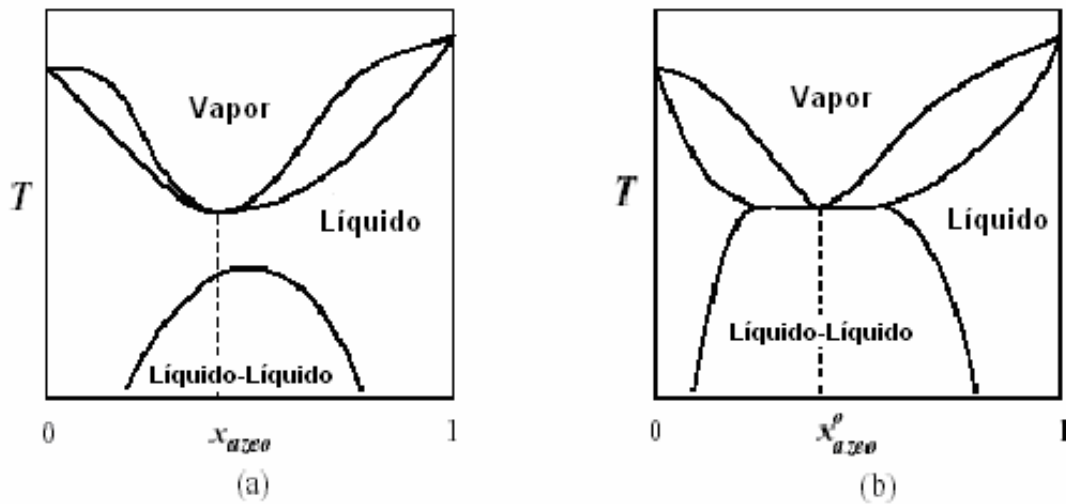


Figura 1.4. Diagrama binario de fases con puntos de ebullición mínimos a presión constante (desviación positiva de la ley de Raoult): (a) homoazeótropo con punto de ebullición mínimo; (b) heteroazeótropo.

Los sistemas azeotrópicos pueden clasificarse con relación al carácter del azeótropo (punto de ebullición máximo o mínimo), al número de componentes en el sistema y si forman una o más fases líquidas.

De acuerdo con la ley de Raoult, los azeótropos se dividen en: 1) azeótropos positivos, caracterizados por un punto de ebullición mínimo a presión constante ó un máximo en la presión de vapor total, a temperatura constante, es decir, presentan una desviación positiva y 2) azeótropos negativos, son aquellos que tienen un punto de ebullición máximo ó una presión de vapor mínima, en otras palabras, una desviación negativa. [16]

Cuando están presentes tres o más componentes, pueden existir otros tipos de azeótropos, tal como los sistemas azeotrópicos de silla, también conocidos como positivos-negativos, que muestran un punto hiperbólico que no es ni un mínimo ni un máximo en la temperatura de ebullición o en la presión de vapor y se caracterizan por la presencia de una línea “alomada superior”.

En síntesis los azeótropos se clasifican en:

Azeótropo con punto de ebullición mínimo: A este azeótropo le corresponde la temperatura de ebullición mínima en la mezcla a una presión específica.

Azeótropos con punto de ebullición intermedio o silla: Es el azeótropo en cuya mezcla su temperatura de ebullición no es la máxima, ni la mínima a una presión dada.

Azeótropo con punto de ebullición máximo: A este azeótropo le corresponde la temperatura de ebullición máxima dentro de la mezcla a una presión específica.

En el punto de heteroazeotropía, la composición global del líquido x_{azeo}^0 es igual a la composición del vapor, con la misma temperatura en ambas fases, pero con diferente composición en cada una de las tres fases en equilibrio.

El primer azeótropo silla ternario conocido fue la mezcla acetona, el cloroformo, metanol mostrada en la Figura 2.5. [5]

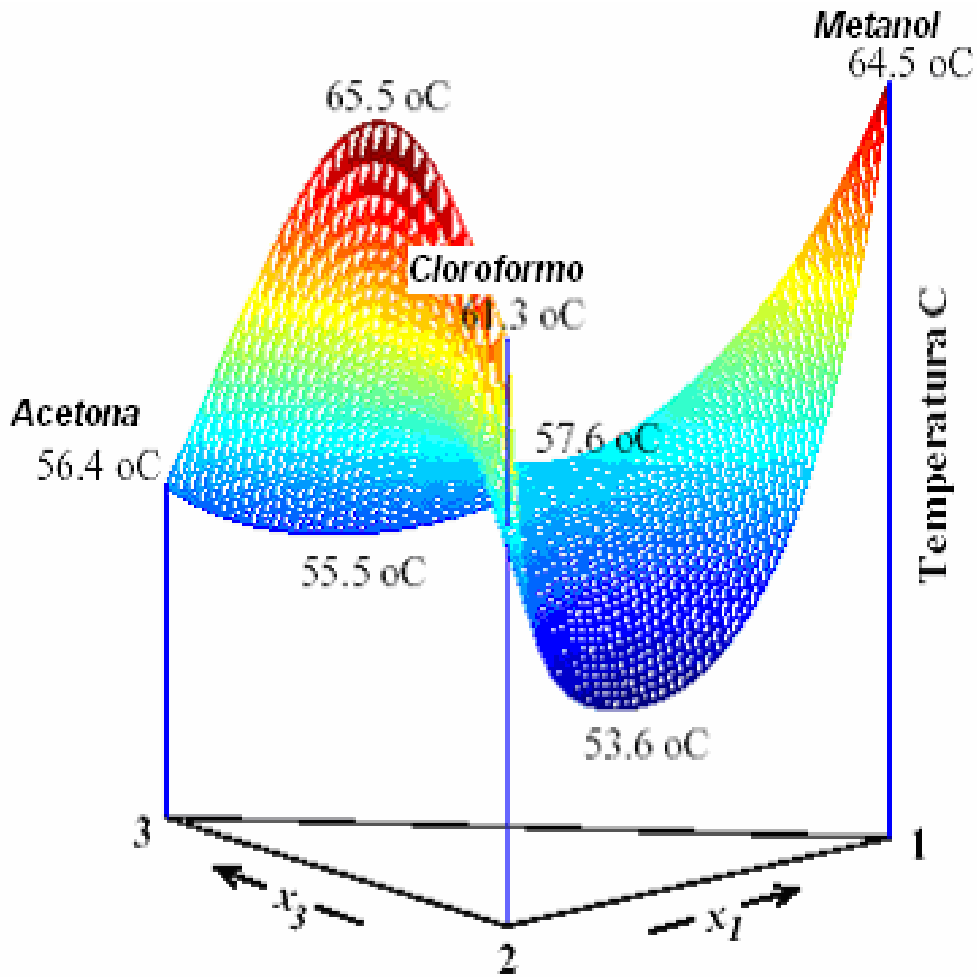


Figura 1.5. Comportamiento azeotrópico complejo de una mezcla ternaria. La superficie de temperatura de ebullición en función de la composición líquida para la mezcla acetona, cloroformo y metanol que forman tres azeótropos binarios y un azeótropo silla a 57.6 °C a presión atmosférica.

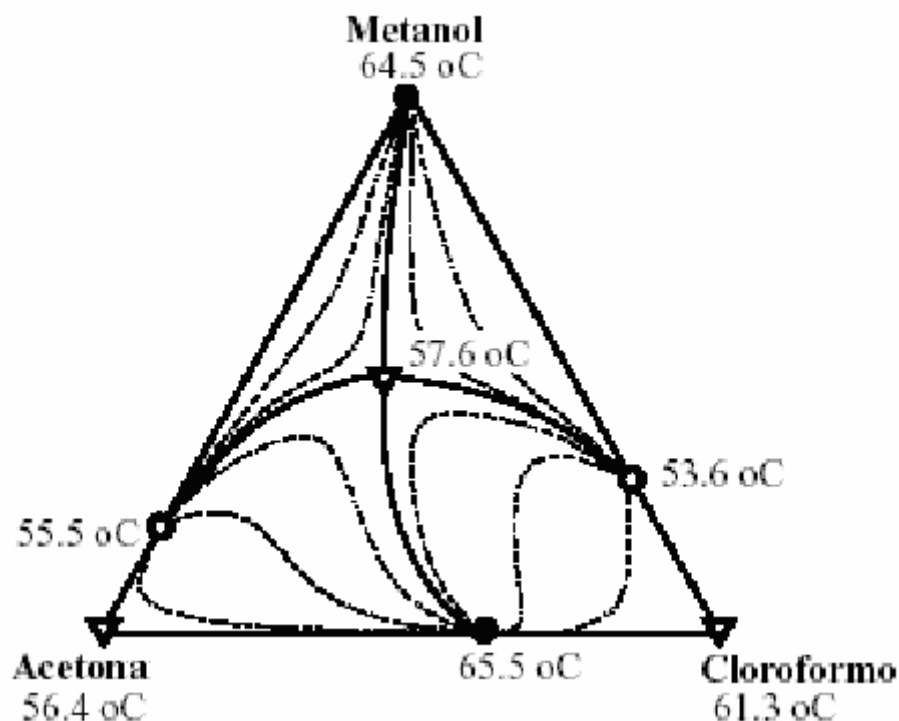


Figura 1.6. Diagrama de curvas del residuo para la mezcla de la Figura 1.5. Los puntos singulares de las curvas residuales se indican por • (nodo estable), o (nodo inestable) y ∇ (silla), y límites de destilación representados por las líneas negrillas.

1.2 Fenómenos físicos que llevan a la no-Idealidad y azeotropía.

¿Por qué se forman los azeótropos? Los azeótropos se forman debido a las diferencias en la fuerza de atracción intermolecular entre los componentes de la mezcla.

Básicamente, se dividen en tres grupos:

Para simplificar los siguientes enunciados es necesario presentarlos para mezcla binaria A,B.

1. La desviación positiva de la ley de Raoult: Los componentes “se repelen” con otros. La atracción entre las moléculas idénticas (A-A y B-B) es más fuerte que entre las moléculas diferentes (A-B). Esto causa la formación de un azeótropo con punto de ebullición mínimo y heterogeneidad.

2. La desviación negativa de la ley de Raoult: Los componentes “se atraen” con otros. La atracción entre las moléculas diferentes (A-B) es la más fuerte. Esto puede causar la formación de un azeótropo con punto de ebullición máximo.

3. La mezcla ideal de la ley de Raoult: Los componentes tienen propiedades fisicoquímicas similares. Las fuerzas intermoleculares entre las moléculas idénticas y diferentes (A-A, B-B y A-B) son iguales.

La principal diferencia que existe para mezclas ternarias y de multicomponentes es que el punto azeotrópico no es necesariamente un punto extremo (mínimo o máximo), en la temperatura de ebullición a presión constante, pero si puede ser un extremo local (silla).

1.3 Separación por destilación.

Una medida directa de la facilidad de separación de los componentes por destilación, es la volatilidad relativa. Cuando se compara una con otra, la sustancia con la más alta presión de vapor se considera la más volátil. Pero la presión de vapor no es exclusivamente un criterio válido para la determinación de la facilidad de separación de los componentes de una mezcla líquida, así la presión de vapor de cada sustancia se ve disminuida por la presencia de otras sustancias en una mezcla.

La volatilidad relativa se define como:

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B}$$

Esta cantidad es igual a la unidad en un azeótropo. Y dado que:

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{\gamma_A P_A^0}{P}$$

Por consiguiente:

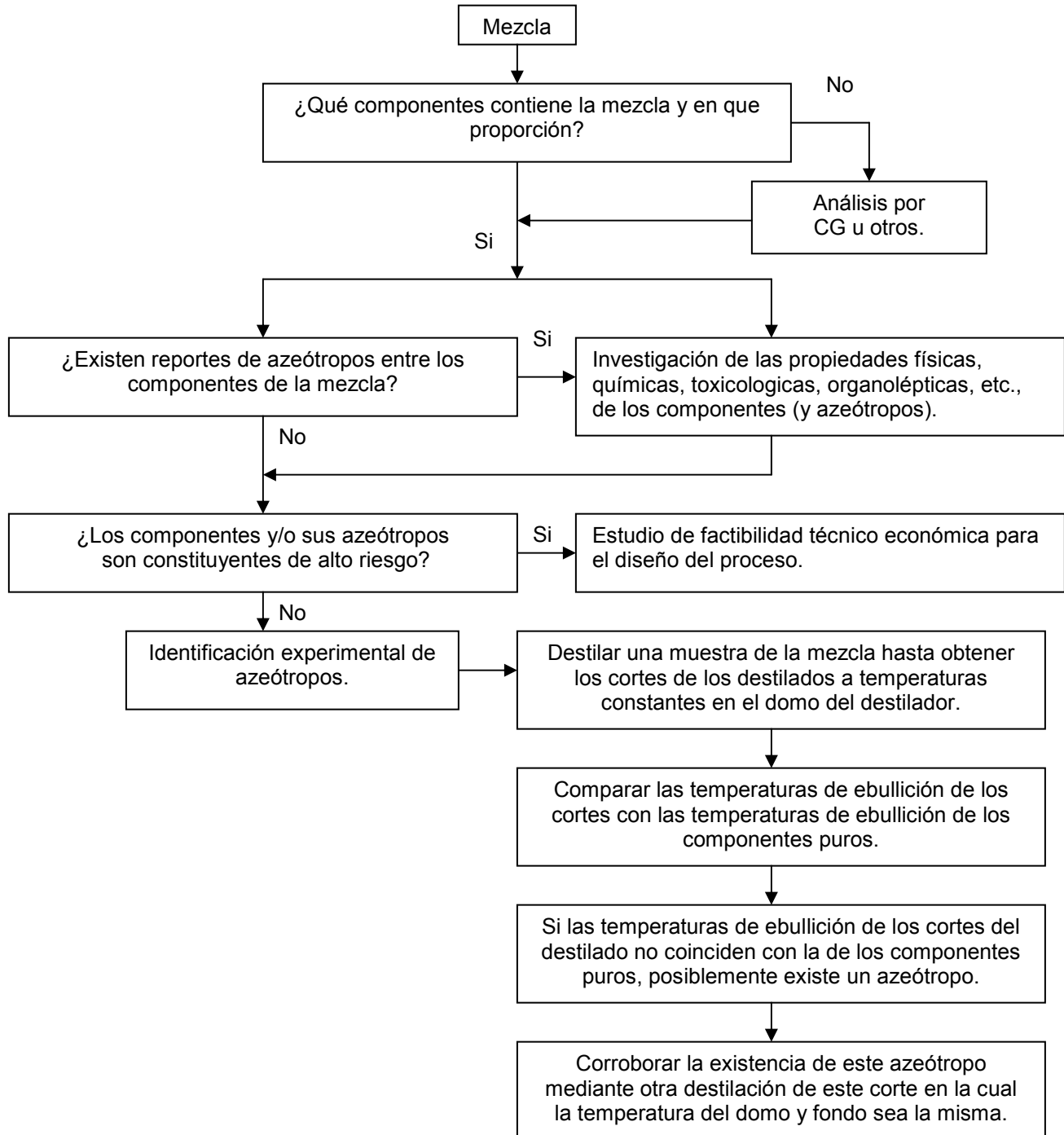
$$\alpha_{AB} = \frac{\gamma_A P_A^0}{\gamma_B P_B^0}$$

La volatilidad relativa en la mayoría de las mezclas cambia con la temperatura, presión y composición. Entre más se desvía de la unidad α_{AB} es más fácil separar el componente A del componente B. En un punto azeotrópico, la volatilidad relativa de los componentes que forman el azeótropo es igual uno ($\alpha = 1$) y es imposible enriquecer más al vapor. Así los azeótropos nunca pueden separarse en los componentes puros por destilación ordinaria. Sin embargo, los heteroazeótropos pueden separarse en sus dos fases líquidas por otros métodos como lo es, la decantación.

Cabe aclarar que las mezclas ternarias y multicomponentes pueden tener un sitio en la región de la composición dónde la volatilidad relativa entre los componentes es igual a la unidad sin formar azeótropos.

1.4 Identificación de un azeótropo

Dada una mezcla líquida multicomponente, la cual se desea separar en sus componentes puros y no se tiene conocimiento de la existencia de azeótropos, se sugiere el siguiente diagrama de bloques, para su identificación.



Herramientas para el estudio de mezclas azeotrópicas

El análisis de las propiedades estructurales de los diagramas de equilibrio vapor-líquido (EVL) proporcionan un entendimiento fundamental del comportamiento termodinámico no ideal de las mezclas azeotrópicas.

En una destilación, una mezcla líquida es separada por evaporación y condensación sucesiva. La base para la separación es que la fase de vapor se enriquece del componente más volátil que en el líquido. Este enriquecimiento es determinado por el equilibrio de fases vapor-líquido. Como resultado, existen separaciones factibles en una columna de destilación y los parámetros de operación requeridos para estas separaciones dependen del equilibrio vapor-líquido de la mezcla que va a ser separada.

El comportamiento azeotrópico se encuentra a menudo en algún punto o puntos dentro del diagrama de composición, en donde las composiciones de equilibrio vapor-líquido son iguales. (A una presión y temperatura dada). A estos puntos se les llama azeótropos y a las mezclas que presentan estos fenómenos se les conoce como mezclas azeotrópicas. El comportamiento altamente no ideal del equilibrio vapor-líquido de mezclas azeotrópicas complica la predicción de las sucesiones de separación factibles, y un azeótropo no puede separarse por destilación ordinaria. Normalmente, se requiere de métodos especiales.

La destilación azeotrópica se define como la destilación que involucra componentes que forman azeótropos. Y generalmente, hay dos casos de destilación azeotrópica:

- (i) cuando la mezcla original que se desea separar es una mezcla azeotrópica y
- (ii) cuando al agregar un arrastrador a la mezcla original se forma intencionalmente un azeótropo.

En el primer caso se debe encontrar la manera de separar la mezcla azeotrópica y obtener el producto deseado con sus respectivas especificaciones. En el segundo caso, se tiene que seleccionar un arrastrador que sea eficaz para la separación deseada y además debe ser fácilmente recuperable. En cualquier caso se deben establecer las opciones en detalle antes de analizarlos. Para este propósito es necesario una herramienta capaz de predecir las separaciones factibles de mezclas azeotrópicas cualitativamente. Esta herramienta es conocida como análisis de los diagramas de curvas del residuo.

Los diagramas de curvas del residuo proporcionan de manera eficaz un análisis preliminar de problemas de destilación no ideal y una síntesis de posibles sucesiones de separación.

2.1 Diagramas de equilibrio vapor-líquido (EVL).

La posibilidad de representar el EVL gráficamente depende del número de componentes en la mezcla. En una mezcla de n componentes, el diagrama de composición es $(n-1)$ -dimensional porque la suma de fracciones mol debe ser igual a la unidad. Para mezclas binarias el espacio de la composición es unidimensional. Los diagramas EVL para los tipos más comunes de mezclas binarias se presentan en figura 2.1. La parte izquierda de figura muestra un gráfico combinado de las temperaturas de ebullición y condensación en el diagrama de fases de equilibrio vapor-líquido, el cual da una representación completa del EVL. La parte derecha muestra el trazo de la fase de equilibrio exclusivamente. Cada uno de estos diagramas caracteriza exclusivamente el tipo de la mezcla (zeotrópico ó azeotrópico con punto de ebullición mínimo ó máximo).

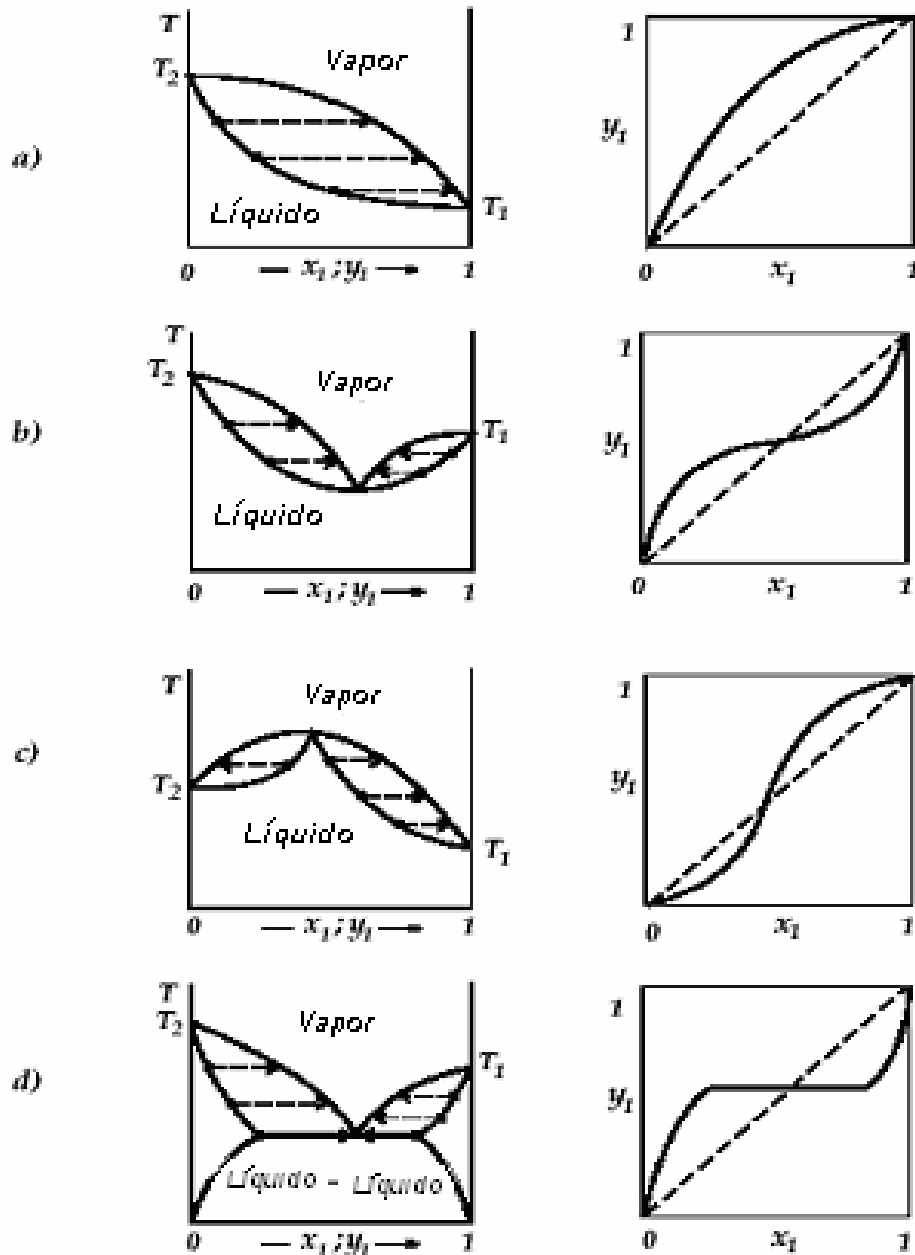


Figura 2.1. Diagramas EVL para los tipos más comunes de mezclas binarias a presión constante: a) zeótropos; b) homoazeótropo con punto de ebullición mínimo; c) azeótropo con punto de ebullición máximo; d) heteroazeótropo con punto de ebullición mínimo. Izquierda: las temperaturas de ebullición y condensación unidas por vectores de equilibrio. Derecha: relación x-y, línea de equilibrio.

Es suficiente con saber los puntos de ebullición de los componentes puros y de los azeótropos para determinar el tipo de la mezcla y poder predecir el comportamiento de la destilación cualitativamente para varias composiciones de la mezcla en la alimentación de la columna.

Para mezclas ternarias el diagrama de composición es un espacio normalizado bidimensional y su gráfico es representado por un triángulo equilátero o rectangular. Las funciones del EVL son representadas por superficies en un el prisma tridimensional. La representación completa del EVL es la curva vapor-líquido de las temperatura de ebullición y condensación, y entre ellos el juego de vectores de equilibrio, tal como esta ilustrado en figura 2.2a. El diagrama de equilibrio puede representarse por un par de superficies $y_i(x)$ y $y_j(x)$ en el prisma x-y, ilustrado en la figura 2.2.b.

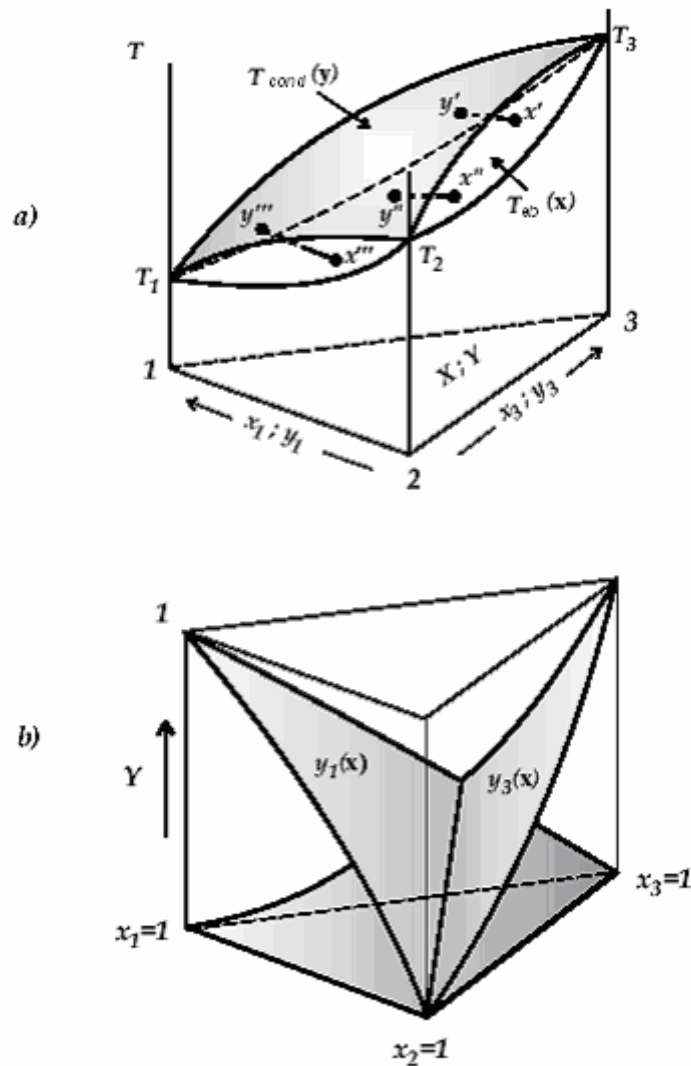


Figura 2.2. Diagrama EVL para una mezcla azeotrópica ternaria: a) superficies de temperatura de ebullición y condensación y vectores de equilibrio; b) superficies de vectores de equilibrio.

Es difícil interpretar superficies tridimensionales en una representación bidimensional, así que se prefiere otras representaciones para mezclas ternarias. La aproximación más clara es usar marcas en el contorno de las superficies con isolíneas de valores constantes de las funciones que van a ser representadas.

Tales diagramas de isolíneas, especialmente el diagrama de isoterms de las temperaturas de ebullición juegan un papel importante en el análisis cualitativo de los diagramas EVL.

En el caso de mezclas cuaternarias es posible representar las funciones EVL gráficamente en un tetraedro, pero puede complicarse la interpretación. Si el número de componentes es más de cuatro, la representación gráfica es difícil. Sin embargo, una mezcla de multicomponentes puede ser dividida en subsistemas ternarios de componentes y pseudo-componentes. Y los subdiagramas EVL ternarios se evalúan en conjunto. Sucesivamente, una mezcla de multicomponentes puede representarse por un sistema pseudo-ternario o cuaternario de tres o cuatro componentes importantes. Obviamente, en el EVL puede usarse la información sin la representación gráfica.

La mayoría de los estudios sobre el análisis cualitativo de EVL en esta tesis serán enfocados a mezclas ternarias dónde las representaciones gráficas son rápidamente visibles y pueden usarse para la predicción del comportamiento de una destilación.

2.2 Diagramas isotérmicos de mezclas ternarias.

A lo largo de este escrito se asume presión constante. Las isoterms son líneas de contorno a temperatura constante (también llamadas isoterms-isobaras). Los diagramas de isoterms son una forma de representar al sistema EVL.

Las isoterms de la superficie de temperatura de ebullición $T_{eb}(x)$ y las isoterms de la superficie de temperatura de condensación $T_{cond}(y)$ son llamadas isoterms del líquido e isoterms del vapor, respectivamente. La composición del líquido de una isoterma del líquido se conecta con la composición del vapor de la correspondiente isoterma de vapor (a la misma temperatura) por vectores de

equilibrio en la región de composición x-y, figura 2.3. Cuyo diagrama es una representación gráfica del EVL. [5].

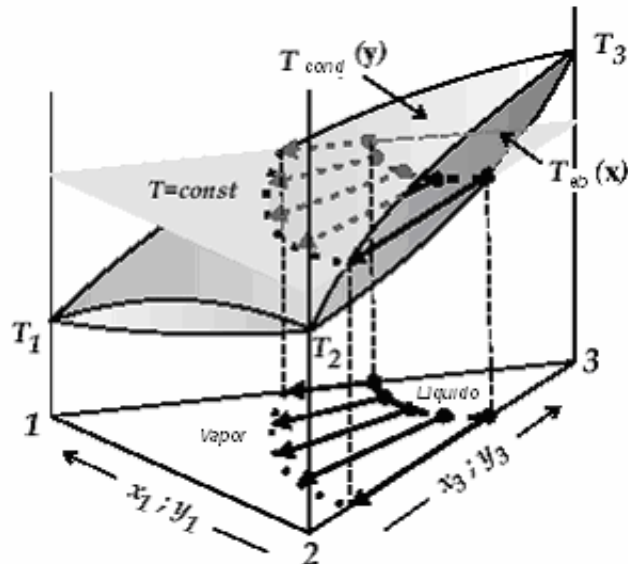


Figura 2.3. Isothermas vapor-líquido y vectores de equilibrio que los conectan para una mezcla zeotrópica con temperaturas de ebullición de componentes puros T_1 , T_2 y T_3 a presión constante.

Un diagrama de isothermas es presentado en la figura 2.4 y se establece que:

Las mezclas ternarias pueden mostrar diferentes diagramas de isothermas dependiendo de la existencia o no de azeótropos y de su tipo (binario ó ternario y con mínimo, intermedio o máximo punto de ebullición).

Un azeótropo que es un punto extremo en una función de temperatura de una mezcla binaria, no es necesariamente un extremo global de temperatura para la mezcla ternaria en conjunto, siendo así un punto silla.

Del mismo modo, un azeótropo ternario no es necesariamente un extremo global de temperatura para la mezcla ternaria, siendo así un punto silla (mínimo-máximo) de la superficie de temperatura.

Los ejemplos de los diagramas de isotermas están dados en la figura 2.4 y son sólo para propósitos de ilustración. En la práctica, es difícil de dibujar cosas así, combinado diagramas de isotermas de líquido y de vapor (a presión constante) porque una isoterma de una fase puede ser (y normalmente es), interceptada por isotermas de otra fase a otras temperaturas. [5]

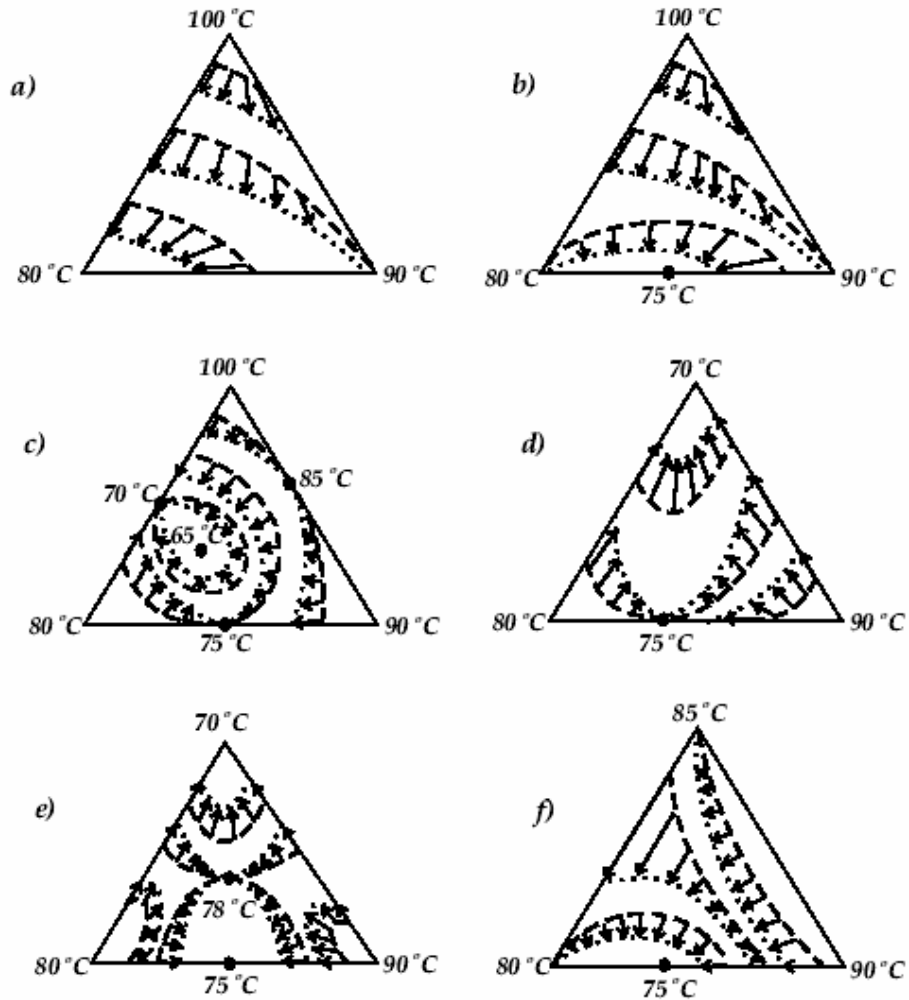


Figura 2.4. Diagramas de isotermas vapor-líquido y vectores de equilibrio en un diagrama ternario de composición a presión constante.

La llave a una caracterización cualitativa del EVL resulta con el análisis del proceso simple de transformación del equilibrio de fases, y sobre todo con el análisis de la evaporación abierta (ó destilación simple) qué es el tema de la siguiente sección.

2.3 Diagramas de curvas del residuo

La evaporación abierta, también conocida como destilación simple, es una destilación batch con una etapa de equilibrio dónde el vapor formado es continuamente removido, tal que el vapor a cualquier momento está en equilibrio con el líquido dentro del destilador (el residuo). La ecuación del balance de materia para este proceso es:

$$d(Lx_i) = -y_i dV \Rightarrow Ldx_i = -dV(y_i - x_i) \quad i = 1,2,3$$

Donde L [mol] es la cantidad del residuo líquido en el destilador, dV [mol] es la cantidad de vapor evaporado, x_i y y_i son las fracciones mol del componente i en el residuo líquido y del vapor, respectivamente. Llamándole a la trayectoria de la composición líquida en la destilación simple, " **línea de destilación del residuo ó curvas del residuo**". [5].

Para las mezclas ternarias es necesario considerar la relación de los componentes en el residuo del destilador:

$$\frac{dx_i}{dx_j} = \left(\frac{y_i - x_i}{y_j - x_j} \right)$$

Integrando la ecuación anterior mediante cualquier composición inicial x_0 genera una curva del residuo.

En la ecuación anterior las trayectorias de las curvas del residuo son presididas solamente por el EVL. Concluyendo que el vector de equilibrio en la región de la composición xy es tangente a la línea de composición del líquido residual en el destilador en cualquier punto x . Los puntos de los componentes puros y azeótropos son curvas del residuo aisladas, y los bordes de la región de composición entre los puntos singulares también son curvas del residuo. La relación entre la posición de los vectores de equilibrio entre la isoterma del líquido y la trayectoria de las curvas del residuo se presenta en la figura 2.5.

Reglas de curvas del residuo:

Las curvas del residuo se mueven a lo largo de la superficie de temperatura de ebullición en la dirección del aumento de temperatura y no pueden interceptarse dos veces con la misma isoterma del líquido.

Las curvas del residuo no pueden interceptarse.

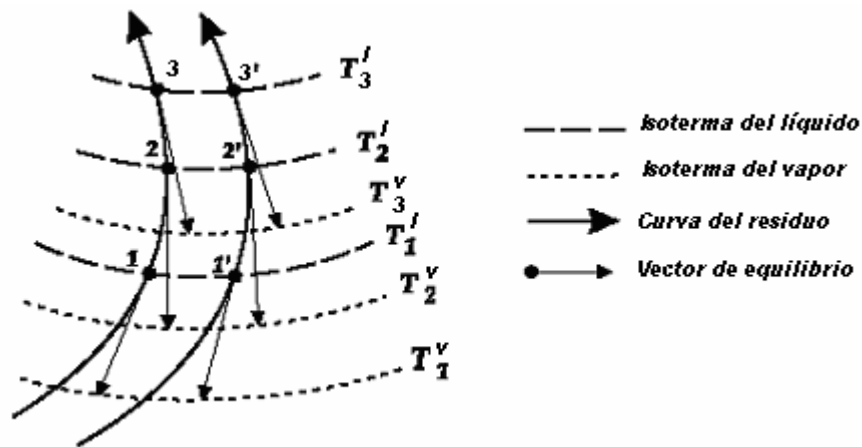


Figura 2.5 Relación de las trayectorias entre las curvas del residuo, isotermas y vectores de equilibrio en la región de composición

La trayectoria de las curvas del residuo se pueden determinar por el diagrama de isotermas, pero el ángulo de la intersección entre la isoterma de líquido y la curva

del residuo no depende de la forma de la isoterma sino de la dirección del vector de equilibrio a ese punto. Por lo tanto, la trayectoria de las curvas del residuo solamente se puede determinar cualitativamente, a partir, del diagrama de isothermas. Un diagrama de las curvas del residuo es una representación más legible del EVL comparado con el diagrama de isothermas porque mediante este se puede observar inmediatamente el comportamiento de la mezcla dada, durante el proceso de destilación simple (evaporación abierta).

Los diagramas de curvas del residuo que corresponden a las mezclas presentadas en la figura. 2.4 (diagramas de isothermas) se dan en figura 2.6. El punto que corresponde al punto de ebullición mínimo es el punto inicial de las curvas del residuo. El punto que corresponde al punto de ebullición máximo es el punto final de las curvas del residuo. Para mezclas zeotrópicas, en la figura 2.6a, las curvas del residuo tienen una trayectoria hiperbólica en los alrededores de los puntos singulares con temperatura de ebullición intermedia. Para las mezclas azeotrópicas, las curvas del residuo tienen a veces una trayectoria hiperbólica en los alrededores de los puntos de ebullición singulares intermedios (Figura 2.6.b y f), y en otros casos, el punto singular con temperatura de ebullición intermedia es el punto inicial o final de las curvas del residuo (Figura 2.6 c, d y e). En algunos casos las curvas del residuo están divididas en regiones de curvas del residuo, en donde las curvas del residuo de cada región tienen su punto inicial y final en la misma región (Figura 2.6 c, d y e). Llamándose curvas del residuo singulares a los límites de estas regiones.

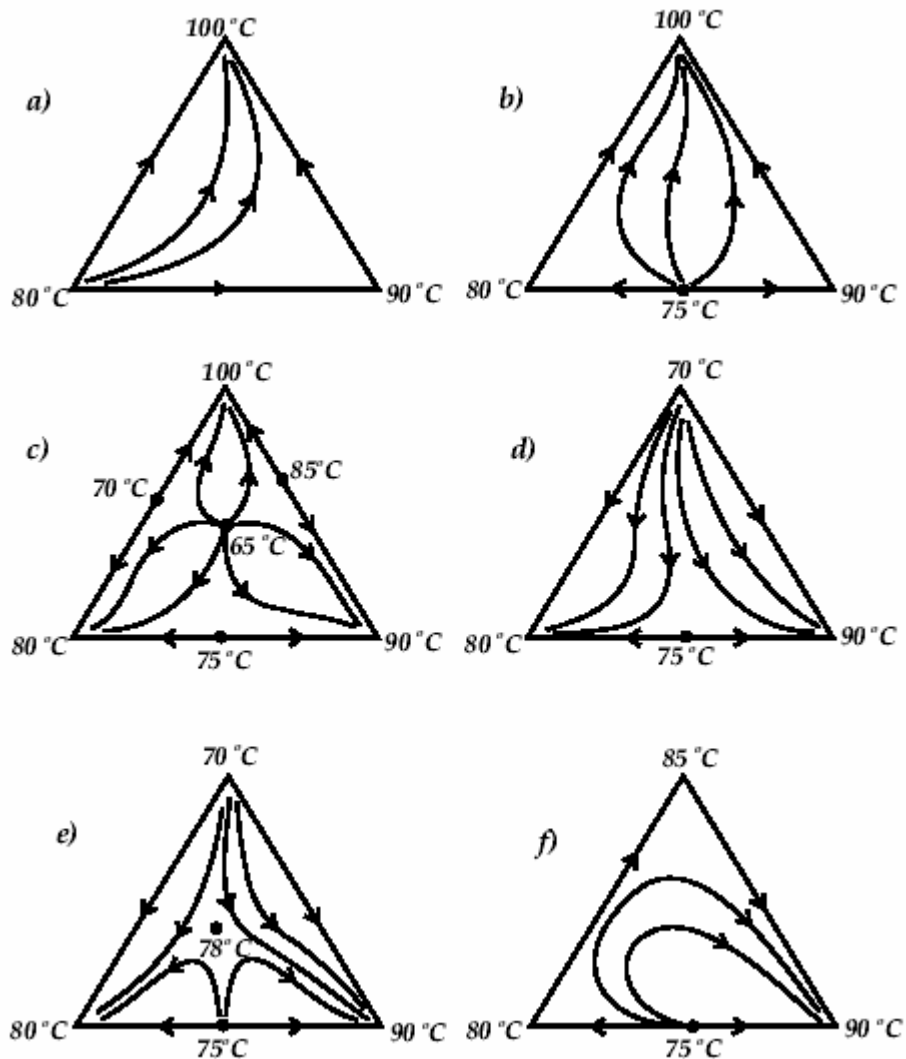


Figura 2.6. Diagramas de las curvas del residuo para las mezclas mostradas en el diagrama de isoterma presentado en la figura 2.4.

2.3.1 Propiedades de las curvas del residuo: puntos singulares

Al observar la trayectoria de las curvas del residuo, en la cercanía a los vértices del triángulo de composición y a los puntos azeotrópicos (es decir, el comportamiento de las curvas del residuo cerca de los puntos singulares). El vértice de un componente puro es un punto inicial o final (llamado nodo) de una

curva del residuo, si la temperatura de ebullición del líquido aumenta o disminuye a lo largo de los bordes cercanos a él. Otro punto singular es el llamado punto silla, en donde las curvas del residuo tienen una forma hiperbólica a los alrededores del vértice en donde se encuentra, si la temperatura del punto de ebullición del líquido aumenta del vértice a lo largo de uno de los bordes y disminuye a lo largo de otro borde. En el resumen, las curvas del residuo se originan y terminan en los nodos de la superficie de la temperatura de ebullición y tiene una trayectoria hiperbólica en los alrededores de un punto silla.

Considerando las trayectorias factibles de isothermas y curvas del residuo en los alrededores de los nodos y puntos sillas para las mezclas homogéneas, se estableció la relación entre sus trayectorias. [6]

Si las curvas del residuo empiezan o terminan un punto singular (nodo), entonces es un punto isotérmico, figura 2.7.a, b, c. Las curvas del residuo tienen una forma hiperbólica cerca del punto singular (punto silla), si una “isoterma de longitud finita”, pasa a través de este punto singular, figura 2.7.d, e, f. Si todas las curvas del residuo terminan un punto singular, entonces el punto es un **nodo estable**. Si todas las curvas del residuo comienzan desde un punto singular, entonces este punto es un **nodo inestable**. Si las curvas del residuo terminan y parten del mismo punto singular, entonces es un **punto silla**.

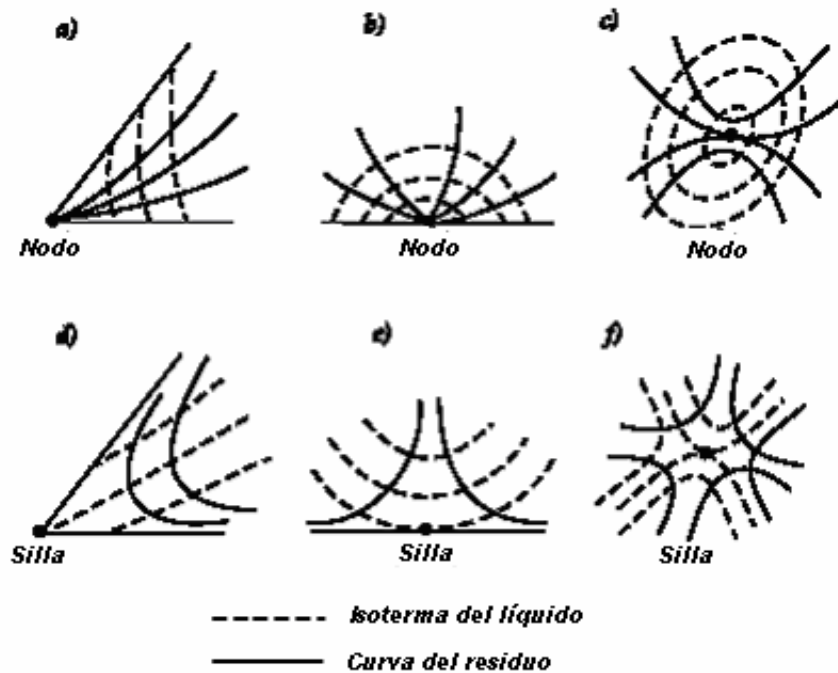


Figura 2.7. Modelos de isotermas y curvas del residuo cerca de los puntos singulares a presión constante.

En conclusión, un punto singular es un nodo cuando es el punto inicial o final de una curva del residuo, y el punto singular en el cual la curva del residuo tiene un comportamiento hiperbólico cerca de este es un punto silla y

Si la temperatura disminuye en todas direcciones, el punto singular es un nodo estable. (NE), representado por •.

Si la temperatura aumenta en todas direcciones, el punto singular es un nodo inestable. (NI), representado por o.

Si la temperatura disminuye en algunas direcciones y aumenta en otras direcciones, el punto singular es un punto silla (S), representado por ∇ .

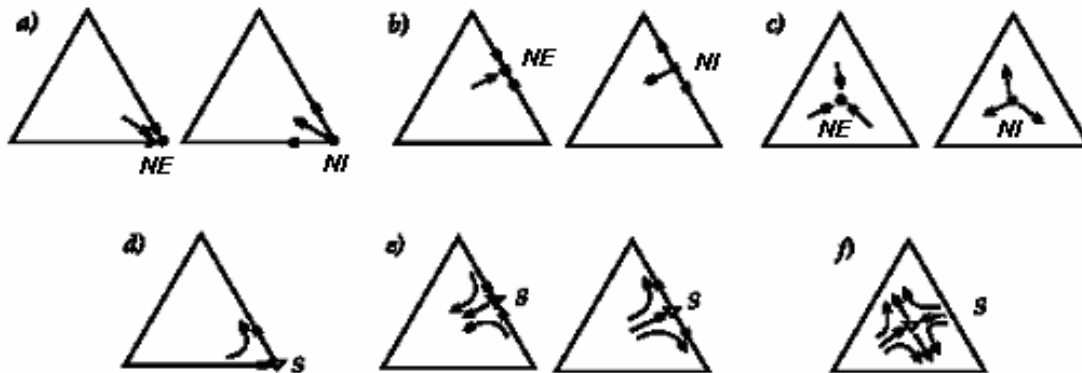


Figura 2.8: Tipos de puntos singulares para mezclas ternarias indicadas por • nodo estable (NE), o nodo inestable (NI), y ∇ punto silla (S). Las flechas indican la dirección del aumento de temperatura de ebullición, y las letras (a, b, c, d, e, f) muestran la correspondencia a la figura 2.7.

2.3.2 Regla de la azeotropía

La existencia de azeótropos ternarios es de considerable importancia y puede ser analizado mediante la regla de la azeotropía.

$$2(N_3 - S_3) + N_2 - S_2 + N_1 = 2$$

Donde N_3 (S_3) es el número de nodos (sillas) ternarios, N_2 (S_2) es el número de nodos (sillas) binarios, y N_1 es el número de nodos de los componentes puros.

Por ejemplo: La mezcla A de la Figura 2.9.a. Presenta solo dos nodos para sustancias puras. Por lo tanto $N_1=2$. Y análogamente la figura 2.9.b. Presenta $N_1=1$, $N_2=3$, por lo tanto de la ecuación se obtiene:

$$2(N_3 - S_3) + 3 - 0 + 1 = 2$$

La solución es $S_3=1$, en otras palabras un punto silla debe existir y el cual corresponde efectivamente a la temperatura intermedia dada.

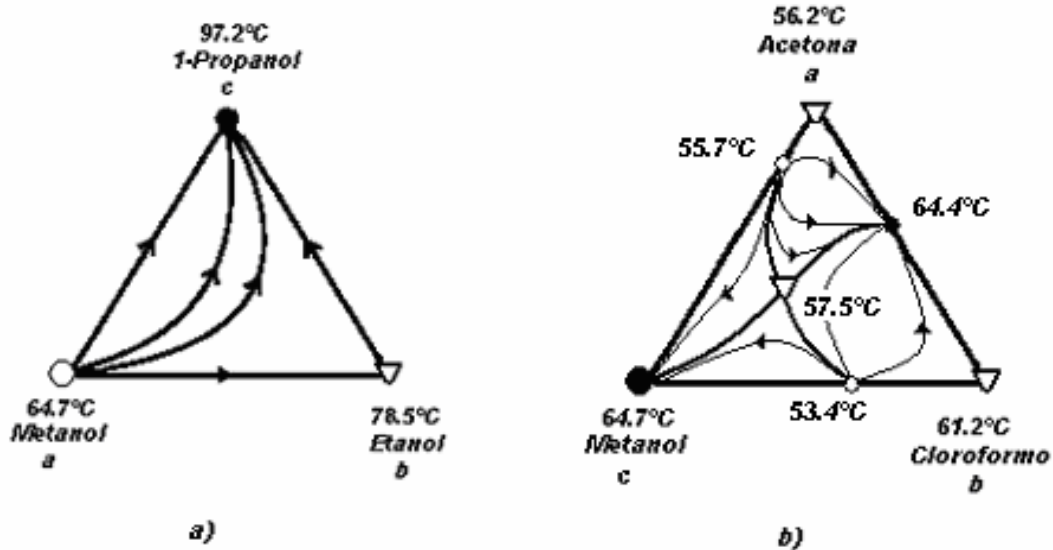


Figura 2.9. Mezclas ternarias indicadas por • nodo estable, o nodo inestable, y ∇ punto silla. a) Mezcla sin azeótropos, b) Mezcla con tres azeótropos binarios y un azeótropo ternario.

2.3.3 Estructura de los diagramas de curvas del residuo.

De acuerdo con la regla de azeotropía anterior y dado que las curvas del residuo deben cerrarse (es decir, iniciar y terminar en un punto singular), y con el conocimiento del tipo de todos los puntos singulares (el comportamiento de las curvas del residuo, en la cercanía a todos los puntos de los componentes puros y azeótropos), entonces se puede construir cualitativamente el diagrama de curvas del residuo. Algunos ejemplos de la construcción cualitativa de diagramas de las curvas del residuo se muestran en la figura 2.10 para varios casos de azeotropía

de una mezcla ternaria de componente 1 (ligero), 2 (intermedio) y 3 (pesado), en donde los puntos de ebullición son $T_1 < T_2 < T_3$.

Se puede observar que en algunos casos (Casos 2, 3 y 5) el diagrama de composiciones es dividido en varias regiones de curvas del residuo. Definiendo a una "región simple de destilación ó región de curvas del residuo", como un conjunto de curvas del residuo con un punto inicial y final en común. Los límites de las curvas del residuo son las curvas del residuo singulares que dividen el espacio de la composición en estas regiones. Y sólo la separatriz en el interior del diagrama de composiciones puede ser el límite de las curvas del residuo [7,6].

Se ha clasificado como separatriz estable (a aquel límite que va de un punto silla a un nodo estable), y separatriz inestable (a aquel límite que va de un nodo inestable a un punto silla). En la figura 2.10 se puede observar la separatriz inestable (casos 2 y 4, y la separatriz 1O y AO en el caso 5), y la separatriz estable (Caso 3, separatriz O2 y O3 en el caso 5). Asumiendo correctamente que el triángulo de composiciones sólo se divide en regiones de curvas del residuo cuando hay al menos un azeótropo binario silla, ó, en otras palabras, cuando hay por lo menos una separatriz en el interior del triángulo de composiciones. Sin embargo, se puede observar en el ejemplo del caso 4 en la figura 2.10. Donde sólo se tiene una región de curvas del residuo a pesar de la existencia de una separatriz inestable, ya que la existencia de un punto silla binario (A) y su separatriz (OA) no es una condición suficiente para la división del espacio de la composición en varias regiones de curvas del residuo.

Esto puede causar confusión, pero la "contradicción" tiene una simple respuesta. Hablando estrictamente, la propia separatriz es una región de destilación simple y la existencia de un punto silla binario lleva a la división del interior del triángulo de la composición en dos "regiones" con puntos finales distintos. Como se presenta en el caso 4, la separatriz no es un límite porque no corresponde a la definición adoptada de un límite (no divide a la familia de las curvas del residuo en diferentes

conjuntos). Por lo tanto, un límite es una separatriz pero una separatriz no es necesariamente un límite.

De aquí se obtiene la siguiente regla general:

El espacio de la composición es dividido en varias regiones de curvas del residuo si hay varios nodos inestables o estables (condición necesaria).

El número de regiones de curvas del residuo es igual al número total de nodos repetidos, es decir, los nodos del mismo tipo (estable o inestable). Por ejemplo, si se tienen tres nodos estables y un nodo inestable el número total de nodos repetidos es tres y se tienen tres regiones de curvas del residuo. Si se tienen dos nodos estables y dos nodos inestables el número total de los nodos repetidos son cuatro, por lo tanto se tienen cuatro regiones de curvas del residuo.

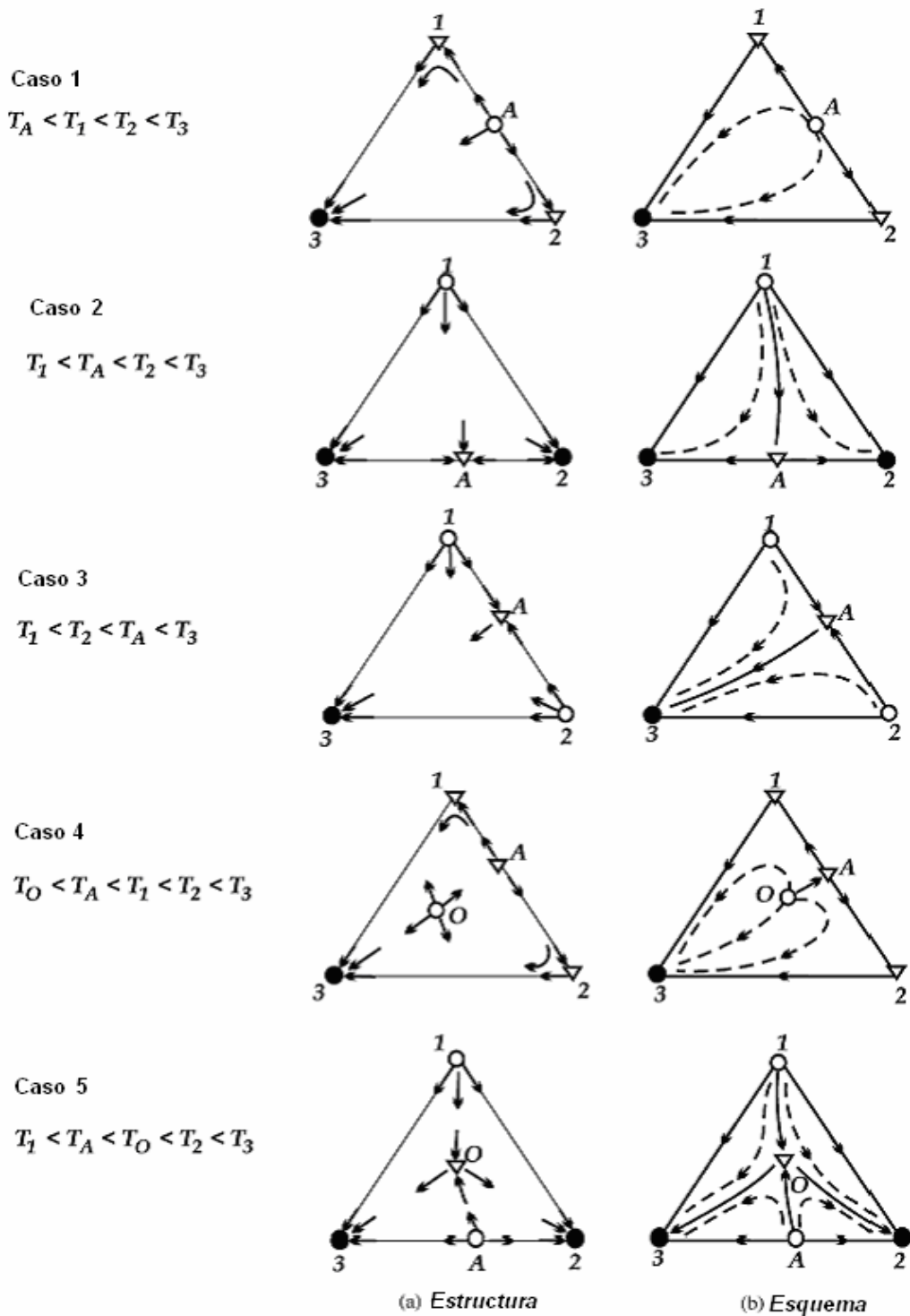


Figura 2.10. Ejemplos de la construcción cualitativa de los diagramas de las curvas del residuo: (a) las direcciones de las curvas del residuo cercanas a los puntos singulares; (b) esquema del diagrama de las curvas del residuo.

Entonces una región de curvas del residuo se define como un juego de curvas del residuo con un punto inicial y final en común. Debe enfatizarse que no se puede construir un diagrama exacto de curvas del residuo para una mezcla dada sin saber exactamente la ubicación y forma de la separatriz, la ubicación exacta y forma de las curvas del residuo ordinarias. Así, de ahora en adelante se distinguirá entre el diagrama, el esquema y la estructura del diagrama de curvas del residuo. El primer término significa la representación exacta de las curvas del residuo. El término "esquema" significa el diagrama cualitativo de curvas del residuo que representan el signo de la curvatura (convexo/cóncavo) y la existencia (o inexistencia) de puntos de inflexión (cualitativamente), pero no la situación exacta de las curvas del residuo. Finalmente, el término "estructuras de los diagramas de curvas del residuo" es la representación gráfica más simple que caracteriza al VLE y a la destilación simple de una mezcla dada.

2.4 Diagramas de límites de destilación.

Los diagramas de curvas del residuo se construyen midiendo o calculando la composición del residuo a través de una destilación. La mayoría de las investigaciones se han enfocado en los sistemas ternarios. Los diagramas de curvas del residuo contienen varias curvas sobre el diagrama de composición, con flechas que apuntan en la dirección del aumento de la temperatura para el líquido con mayor punto de ebullición.

Los diagramas de límites de destilación están muy ligados a los diagramas de curvas del residuo. Los diagramas de límites de destilación se aplican muy a menudo, cuando se conoce las temperaturas de los componentes puros y azeótropos y así se puede definir la trayectoria de la dirección de la temperatura y los límites de destilación en caso de existir de una forma más práctica. El conocimiento de la composición de los azeótropos no es necesario para definir un diagrama de límites de destilación, pero en caso de conocer la composición es

más común realizar el diagrama de curvas del residuo específico de la mezcla dada.

Los límites de destilación en estos diagramas se consideran líneas rectas a diferencia de los diagramas de curvas del residuo que pueden ser líneas curvas.

En la figura 2.11. Se puede observar que el diagrama de composición es dividido en dos regiones. En la región superior las curvas del residuo comienzan en el punto singular del vértice del metanol puro (nodo inestable), y terminan en el punto singular del vértice del etanol puro (nodo estable). En la región inferior, las curvas del residuo comienzan en el nodo inestable (metanol puro), y terminan en el nodo estable (agua pura), formando un límite, curva del residuo singular que parte del nodo inestable hacia el azeótropo etanol-agua con punto singular silla (separatriz inestable).

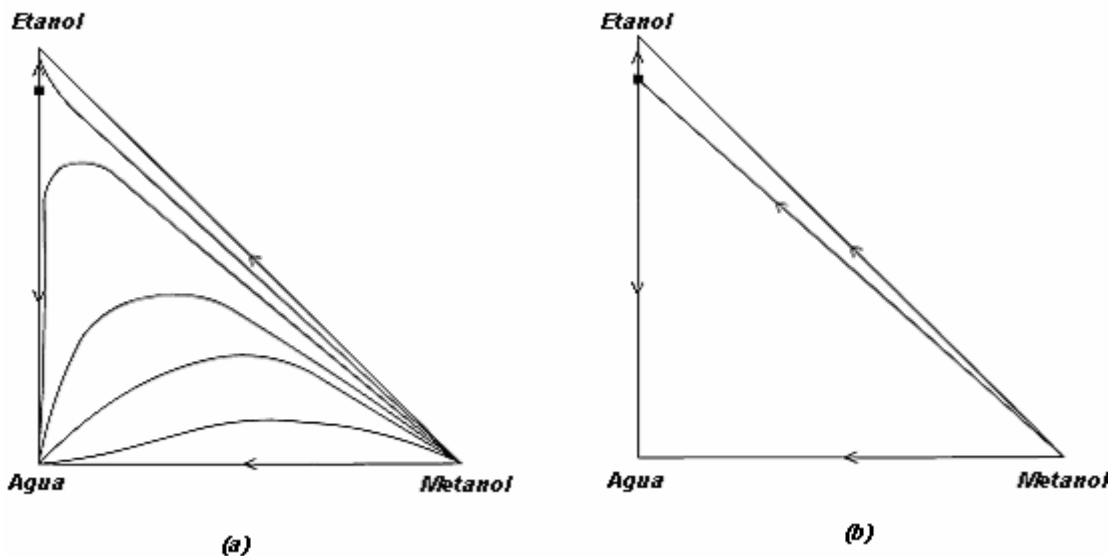


Figura 2.11. (a) Diagrama de curvas del residuo para el sistema metanol-etanol-agua. (1bar). (b) Diagrama de límites de destilación para el sistema metanol-etanol-agua. (1bar).

2.5 Relación entre los diagramas ternarios EVL

La clasificación de los diagramas de equilibrio vapor-líquido ternario (EVL) es un punto clave para un análisis simple de destilación azeotrópica.

Entre las diversas clasificaciones de la literatura, la primera clasificación fue realizada por Serafimov en 1970 y solo contiene 26 clases de diagramas ternarios EVL presentados en figura 2.12. Una clasificación más detallada es propuesta por Matsuyama y Nishimura donde se incluyen 125 diagramas mostrados en la figura 2.11.

Estas clasificaciones están basadas en asumir que no existe más de un azeótropo binario para cada par binario de componentes y no más de un azeótropo ternario. [5,6]

Tabla 3.1 Relación entre las diferentes clasificaciones de diagramas ternarios (EVL). [5,12]

	Serafimov (1970)	Matsuyama & Nishimura (1977)
Zeotrópicos	0.0-1	000
Un azeótropo binario	1.0-1a	100 030
	1.0-1b	001 003
	1.0-2	020 400
Un azeótropo	1.1-1a	200-m 040-M

Capítulo II

binario y un ternario	1.1-1b	002-m 004-M
	1.1-2	010-S 300-S
Dos azeótropos binarios	2.0-1	031, 103, 130
	2.0-2a	023, 320 401, 410
	2.0-2b	102, 120, 021 043, 430, 403
	2.0-2c	201, 210, 012 034, 304, 340
Dos azeótropos binarios y un ternario	2.1-1	032-m, 230-m, 203-m 041-M, 140-M, 104-M
	2.1-2a	420-m, 402-m 024-m, 420-M
	2.1-2b	022-m, 220-m, 202-m 044-M, 440-M, 404-M
	2.1-3a	013-S, 310-S, 301-S
	2.1-3b	011-S, 110-S, 101-S 033-S, 330-S, 303-S
Tres azeótropos binarios	3.0-1a	411 323
	3.0-1b	123, 321, 132, 213, 312, 231 413, 314, 431, 341, 134, 143
	3.0-2	212, 122, 221 434, 344, 443
Tres azeótropos binarios y un ternario	3.1-1a	421-m, 412-m 423-M, 324-M
	3.1-1b	232-m, 223-m, 322-m 414-M, 441-M, 144-M

Capítulo II

	3.1-1c	142-M, 241-M, 124-M, 214-M, 421-M, 412-M 423-m, 324-m, 432-m, 342-m, 234-m, 243-m
	3.1-2	222-m 444-M
	3.1-3a	121-S, 112-S, 211-S 343-S, 334-S, 433-S
	3.1-3b	121-S, 112-S 343-S, 334-S, 433-S
	3.1-4	131-S, 113-S, 311-S 133-S, 313-S, 331-S

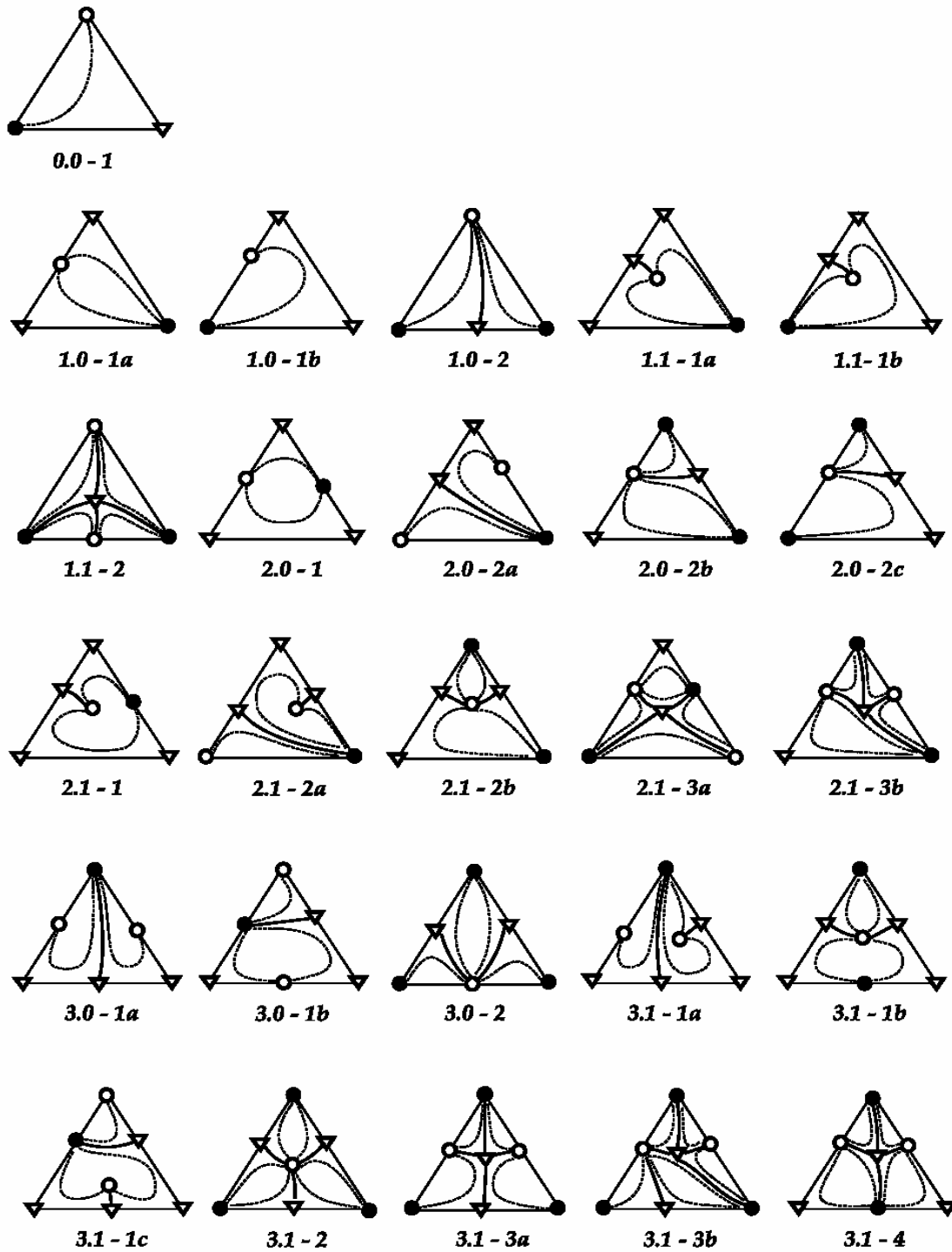


Figura 2.12. Clasificación de diagramas ternarios EVL según Serafimov. Características estructurales de las curvas del residuo mostrado por las líneas punteadas y los puntos singulares indicados por el \bullet nodo estable, \circ nodo inestable, y ∇ silla, y los límites de la región dados por las líneas negras.

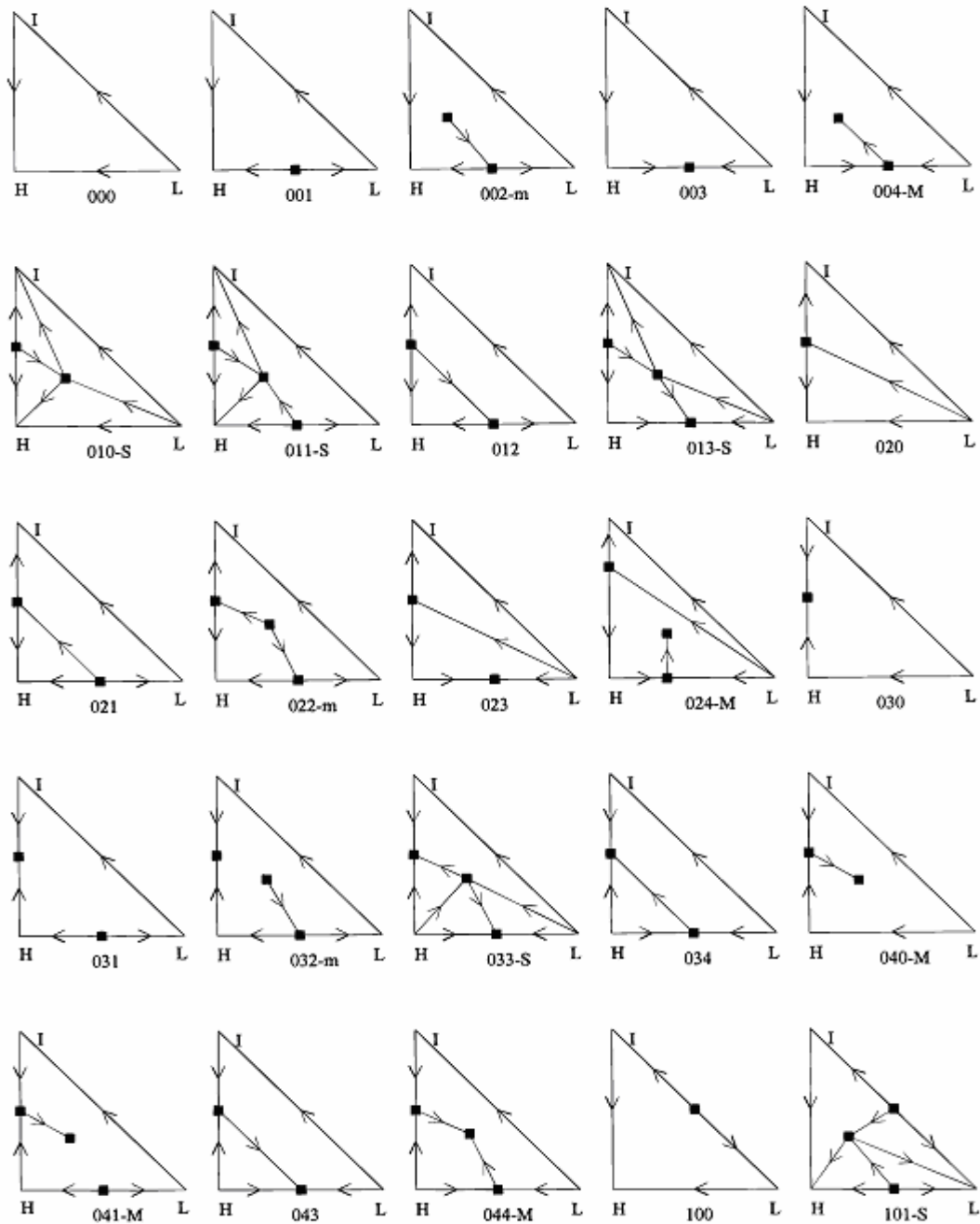


Figura 2.13. Clasificación de diagramas ternarios EVL según Matsuyama y Nishimura. Características estructurales de los diagramas de límites de destilación. Los vértices indican al componente L con el bajo punto de ebullición, I de punto de ebullición intermedio y H alto punto de ebullición, y azeótropos indicados por el recuadro negro y los límites de la región dados por las líneas rectas. Parte 1

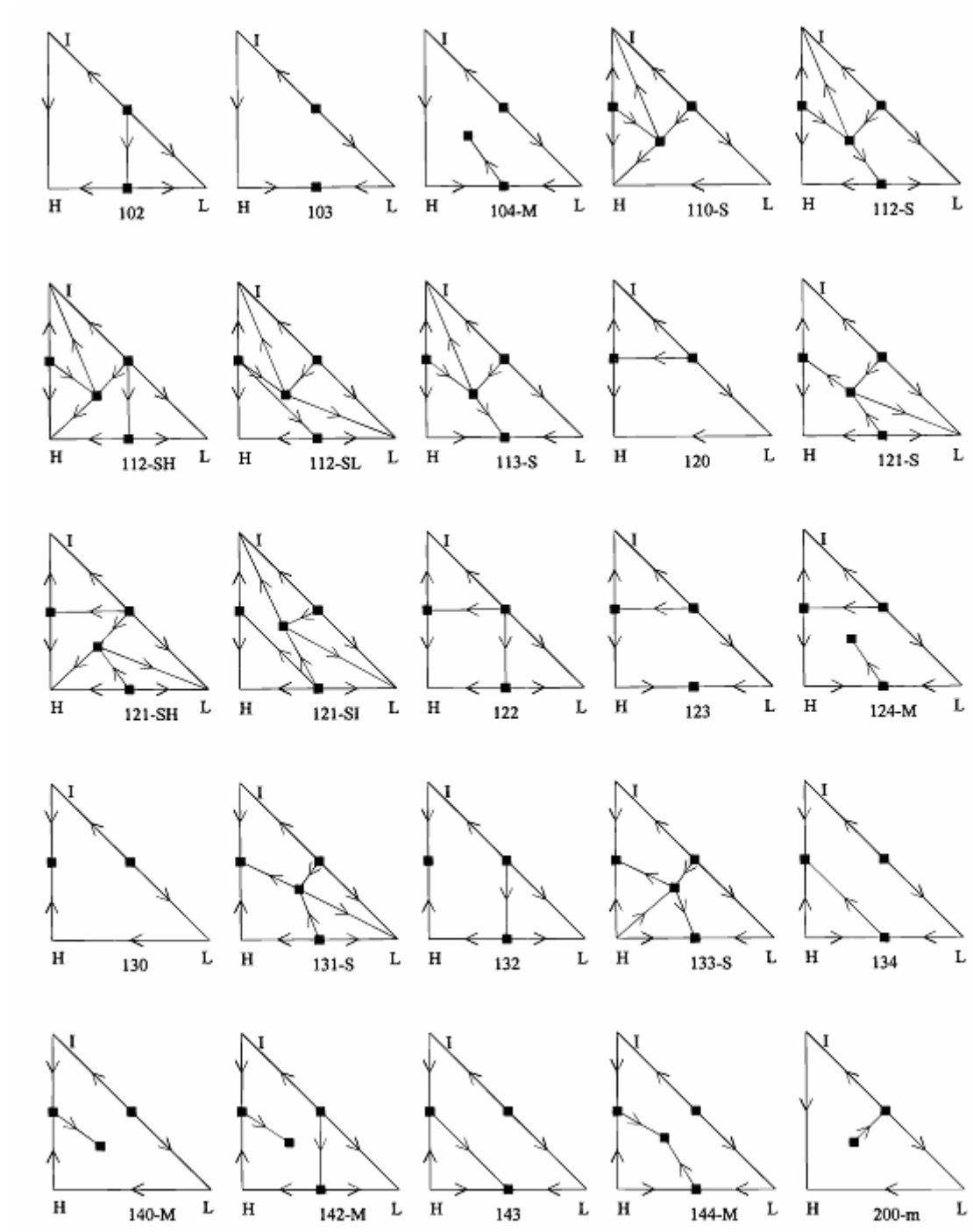


Figura 2.13. Clasificación de diagramas ternarios EVL según Matsuyama y Nishimura. Parte 2

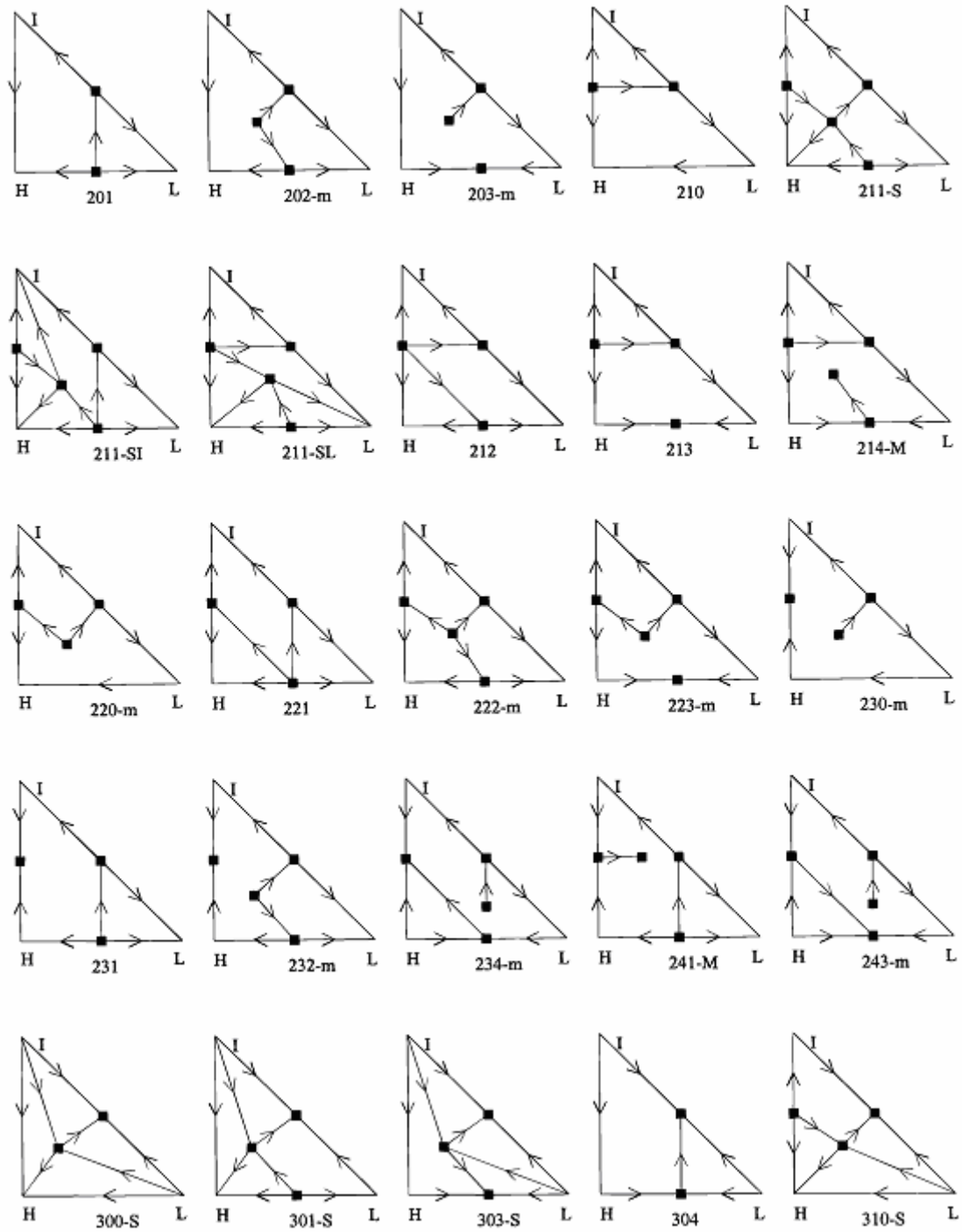


Figura 2.13. Clasificación de diagramas ternarios EVL según Matsuyama y Nishimura. Parte 3

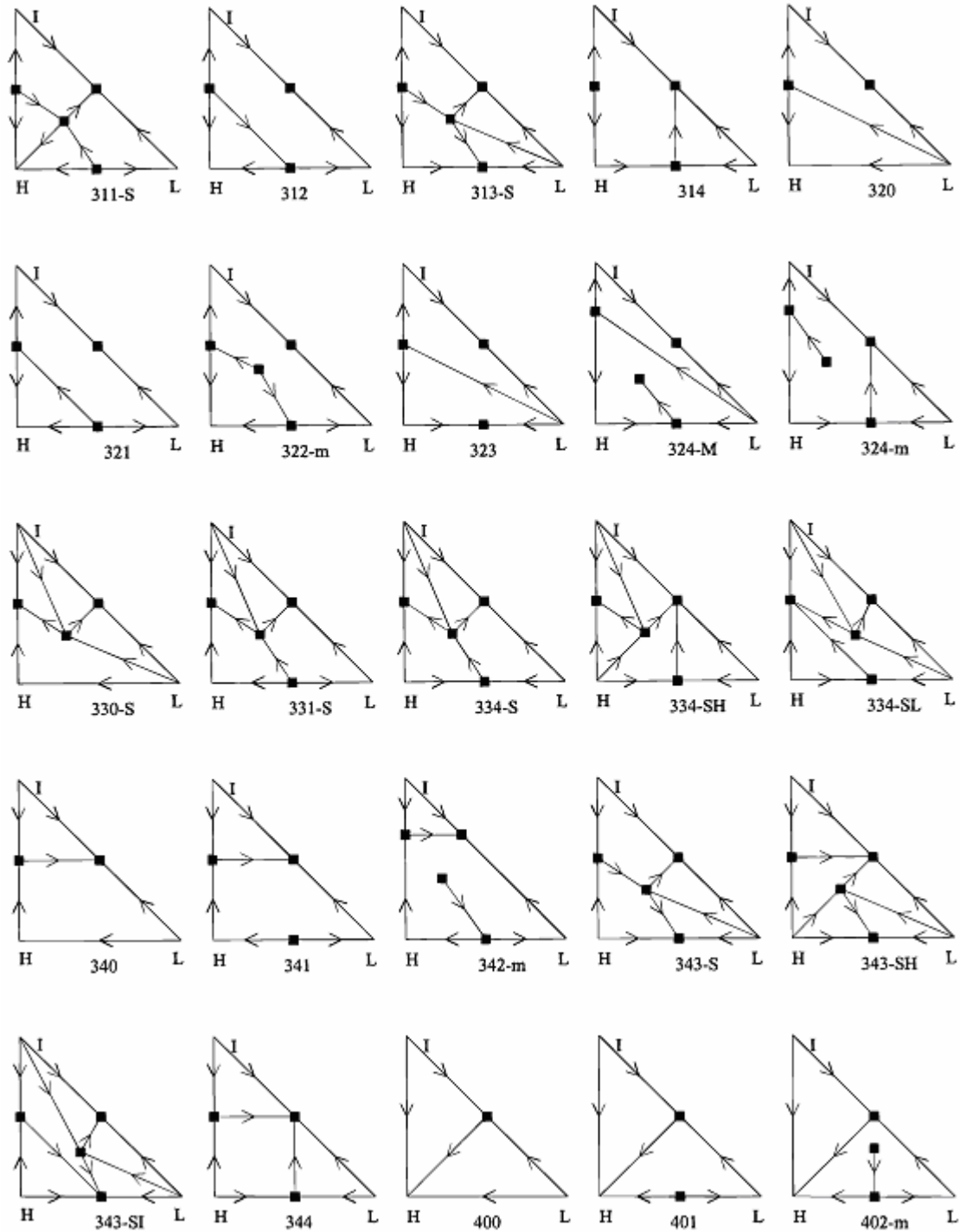


Figura 2.13. Clasificación de diagramas ternarios EVL según Matsuyama y Nishimura. Parte 4

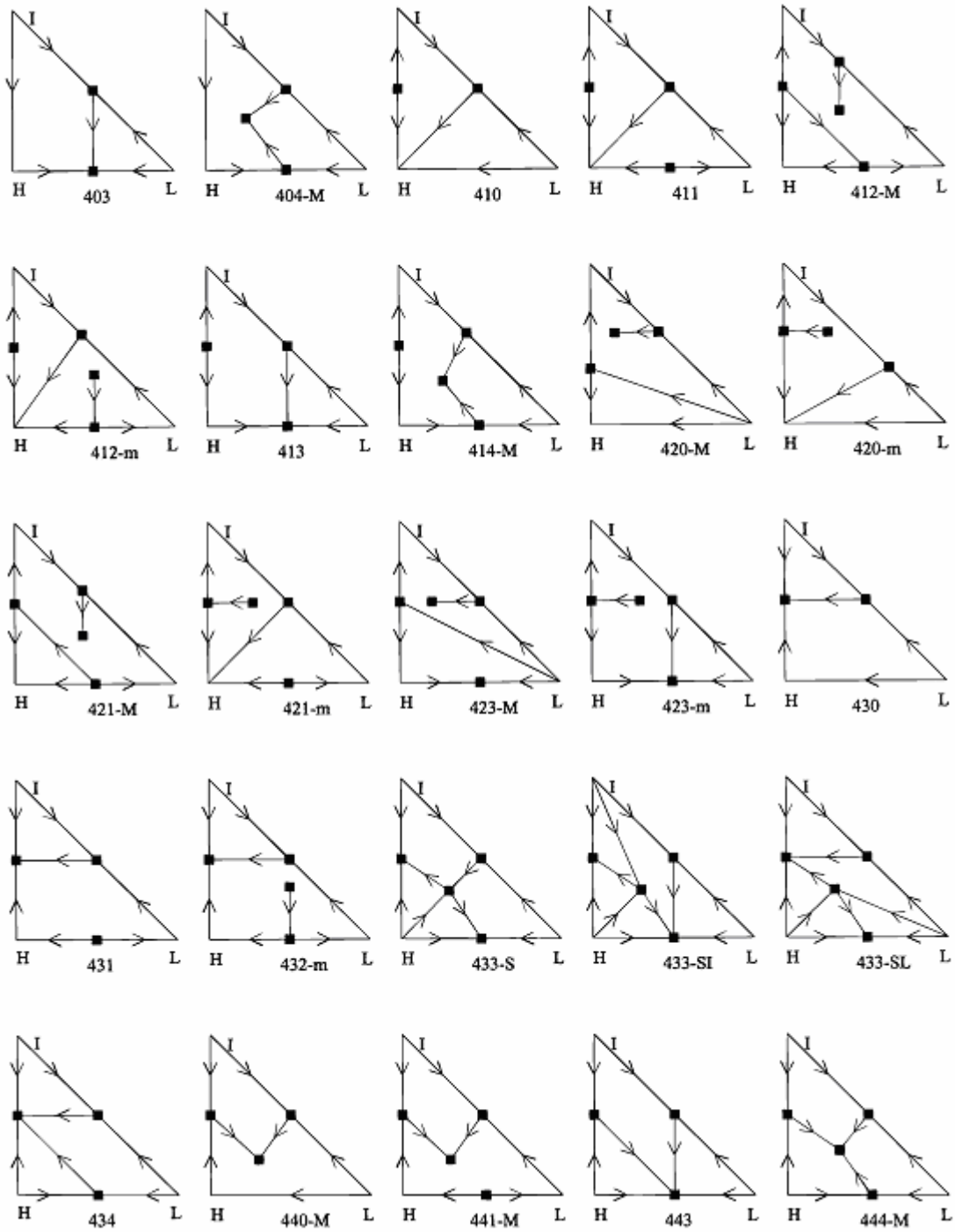


Figura 2.13. Clasificación de diagramas ternarios EVL según Matsuyama y Nishimura. Parte 5

Procesos de Separación: Generalidades

Entre los varios métodos de separación de mezclas azeotrópicas, los métodos de destilación son los más viejos y explotados, entre ellos esta la destilación con variación de presión o la destilación con adición de un arrastrador.

Otra técnica alternativa de separación es la pervaporación, que comprende una separación mediante una membrana selectiva y normalmente se combina con la destilación. A estos procesos que combinan una destilación con otras tecnologías de separación, normalmente se les llama *sistemas de destilación híbrida*.

La *destilación reforzada* es otro término comúnmente usado para sistemas de destilación que utilizan agentes externos para llevar a cabo una separación. Este término implica el uso de un agente externo para complementar la destilación y no necesariamente involucrar azeótropos. [11]

En los siguientes párrafos se presentan dos métodos tradicionales para llevar a cabo una separación, pero no dependen de la adición de un arrastrador al sistema, es decir, una destilación híbrida por membrana y una destilación con cambio de presión.

3.1 Destilación híbrida por membrana

La separación de mezclas líquidas o de gases a partir de membranas como agentes de separación, es una opción para los procesos de separación. Las aplicaciones industriales de estas membranas se aceleraron grandemente en los años ochenta.

En estos procesos la membrana actúa por sí misma como el agente separador, absorbiendo y difundiendo preferentemente uno de los componentes que forman el azeótropo. En otras palabras, la mezcla que se alimenta al módulo de separación es parcialmente dividida por una barrera semipermeable (la membrana), donde solo permite el paso al componente permeable a ella. [23,17]

3.1.1 La Pervaporación

La tecnología de membranas que normalmente es usada en mezclas líquidas azeotrópicas es *la pervaporación* que es impulsada por una presión de vacío.

El principio consiste en alimentar un flujo que entra como líquido caliente a una unidad que contiene a la membrana. El lado del permeado entra en contacto con el vacío, el cual se mantiene en contacto con un condensador figura 3.1. La bomba de vacío sirve para la puesta en marcha y para la succión de gases inertes. Dependiendo del tipo de membrana, el componente seleccionado que forma el azeótropo pasa a través de esta y es condensado. El proceso puede funcionar como discontinuo o continuo.

Se considera que la pervaporación tiene un costo elevado en lo que se refiere a la inversión y costos de proceso. Debido a su alta selectividad, la pervaporación es de gran interés en casos donde los procesos de separación convencionales fallan, resultan en un alto consumo de energía o altos costos de inversión. La categoría más importante dentro de los procesos de separación y para los cuales la pervaporación está siendo utilizada, es para separar mezclas homoazeotrópicas cuya característica es, que los componentes que forman la mezcla tienen un punto de ebullición muy cercano. [xx]

A menudo se distingue entre dos tipos diferentes de destilación híbrida por pervaporación:

- (a) en donde la función de la membrana (etapa de pervaporación), sólo se limita a la separación del azeótropo, y
- (b) en donde la membrana es diseñada para separar el azeótropo y lograr las especificaciones del producto.

La figura 3.1 ilustra las configuraciones típicas para éstos dos procesos.

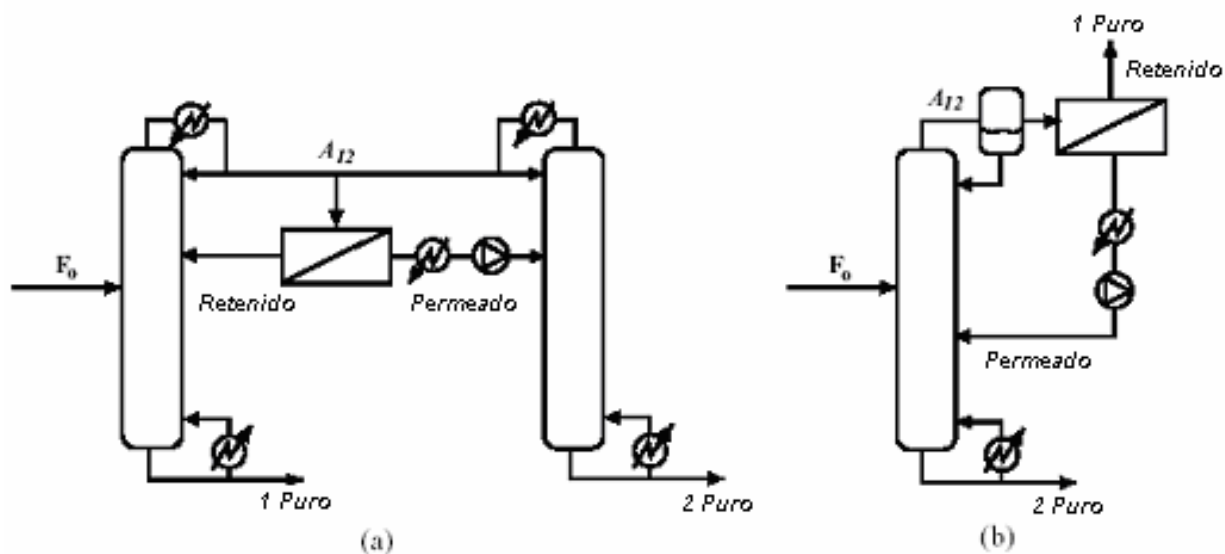


Figura 3.1. Destilación híbrida por membrana. Separación de una mezcla homoazeotrópica binaria: (a) Unidad de pervaporación entre dos columnas de destilación; (b) Columna de destilación aumentada con una unidad de permeación de vapor donde el retenido tiene suficiente pureza como producto final.

Existen muchas otras configuraciones de destilación híbrida por membrana. La clave para un proceso de separación eficaz y económico por membrana es la membrana en sí, debe tener buena permeabilidad (alto flujo de transferencia de masa), alta selectividad, estabilidad, facilidad de limpieza, libre de defectos, y una larga vida (dos o más años).

3.2 Destilación con variación de presión.

Los cambios de presión pueden tener un gran efecto en la composición del equilibrio vapor-líquido en las mezclas azeotrópicas y por eso afecta la posibilidad de separar la mezcla por destilación ordinaria. Debido a un aumento o disminución de la presión de operación en las columnas individuales, se puede mover al azeótropo a través de la línea de composición e incluso un azeótropo puede aparecer, desaparecer o transformarse en heteroazeótropo. Para algunas mezclas, un cambio simple en la presión puede resultar en un significativo cambio en la composición del azeótropo y habilitar una separación completa por una destilación con cambio de presión como se ilustra en la figura 3.2.

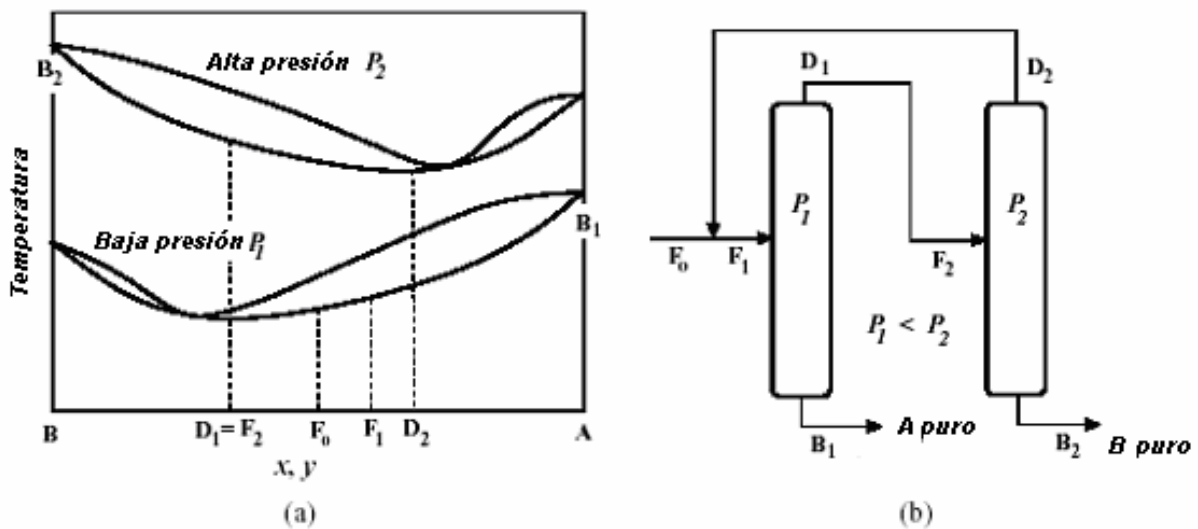


Figura 2.9. Destilación con variación de presión: (a) Diagrama temperatura-composición para un azeótropo binario con punto de ebullición mínimo sensible a un cambio en la presión; (b) Diagrama de flujo de la destilación con variación de presión.

Una mezcla binaria homoazeotrópica es introducida como alimentación F_0 a la columna de baja presión. El producto del fondo de esta columna a P_1 es relativamente A puro, considerando que en el domo es un azeótropo con x_{D1} . Este azeótropo se va a la columna de alta presión que produce relativamente B_2 puro en

el fondo y un azeótropo con x_{D2} en el domo. Este azeótropo se recircula a la alimentación de la columna de baja presión. Este pequeño cambio en la composición del azeótropo debido al cambio en la presión, es mayor en la recirculación mostrado en la figura 3.2b

Aunque el cambio de las propiedades del equilibrio vapor-líquido (EVL), de una mezcla azeotrópica por medios completamente físicos (cambio de presión o temperatura), sean una posibilidad atractiva y definida para la separación de una mezcla azeotrópica, generalmente no es la mejor opción ya que tales procesos son a menudo antieconómicos. [9,11]

3.3 Métodos de destilación con adición de un arrastrador.

Los cambios fisicoquímicos del comportamiento EVL en una mezcla azeotrópica por la adición de un componente líquido externo ofrece varias posibilidades.

A la mezcla que se desea separar se le nombra mezcla original y al componente agregado que facilita su separación es el arrastrador. Para facilitar la visualización, se limitaran las consideraciones a mezclas binarias homoazeotrópicas originales y arrastradores de un componente. Las mismas técnicas de separación se aplican a mezclas multicomponentes donde los componentes importantes forman mezclas características que entran en las categorías discutidas, y los arrastradores pueden ser una mezcla de componentes.

A continuación se distinguen tres diferentes métodos convencionales con adición de un arrastrador, basados en una destilación y que dependen de las propiedades de la mezcla, el papel del arrastrador y el diagrama de flujo del proceso:

La destilación azeotrópica homogénea (destilación ordinaria de mezclas homoazeotrópicas):

El arrastrador es completamente miscible con los componentes de la mezcla original. Este puede formar homoazeótropos con los componentes de la mezcla original. La destilación se lleva a cabo en una columna de destilación convencional con una sola alimentación.

La destilación Heteroazeotrópica (destilación híbrida que involucra heteroazeótropos):

El arrastrador forma un heteroazeótropo con por lo menos uno de los componentes de la mezcla original. La destilación se lleva a cabo en una columna de destilación convencional combinada con un sistema de decantación.

La destilación extractiva:

El arrastrador tiene un punto de ebullición substancialmente más alto que el de los componentes de la mezcla original y es selectivo a uno de los componentes. La destilación se lleva a cabo en una columna de dos alimentaciones donde el arrastrador se introduce sobre el punto de alimentación de la mezcla original y la mayor parte del arrastrador es removida como el producto de fondo.

Existen otros métodos menos comunes que también pueden ser llamados como destilación con adición de un arrastrador:

La destilación reactiva: El arrastrador reacciona preferentemente y reversiblemente con un componente de la mezcla original. El producto de la reacción se destila y es removido del componente que no reacciona, después la reacción se invierte para recuperar el componente inicial. La destilación y reacción normalmente se llevan a cabo en una columna de destilación catalítica.

El secado químico: (Destilación y Acción química mediante una sal): En este proceso la volatilidad de uno los componentes de la mezcla original es reducido por medios químicos. Un ejemplo es la deshidratación por la formación de un hidrato. Puede usarse hidróxido de sodio sólido como arrastrador para quitar el agua del tetrahidrofurano (THF). El arrastrador y el agua forman una solución de 35-50% de hidróxido de sodio con muy poco conteniendo de THF. [1,10,20]

Obviamente, los diferentes métodos pueden combinarse y modificarse.

Destilación azeotrópica: Selección de un arrastrador

Dada una mezcla binaria original con un homoazeótropo, lo que a continuación se pretende buscar es un arrastrador que forme una mezcla ternaria que sea separable mediante una destilación convencional o por destilación híbrida a partir de los métodos analizados en los capítulos anteriores.

El comportamiento de una destilación de mezclas ternarias azeotrópicas puede ser muy complejo. Por consiguiente, es necesario utilizar las herramientas adquiridas para la evaluación de las posibles separaciones de las mezclas ternarias azeotrópicas.

El diagrama ternario EVL, tal como el diagrama de las curvas del residuo, proporcionan una herramienta gráfica para la predicción de las composiciones de los productos factibles en una destilación. En esta parte se considerara un análisis simple para tal predicción, es decir, a reflujo infinito con un número mínimo de etapas de equilibrio. Y mediante este método identificar los posibles límites de una separación durante una destilación azeotrópica.

Para una posible separación, se debe satisfacer los siguientes balances de materia:

$$F = D + B$$

$$F x_F = D x_D + B x_B$$

Es decir, las composiciones del destilado y del producto del fondo deben caer sobre la línea recta del balance de materia a través de F, y asumir reflujo infinito, en la misma línea de destilación. Produciendo regiones factibles para productos de destilación ilustradas en la figura 4.1.

Las regiones son limitadas por las curvas del residuo a través de la alimentación y por las dos líneas del balance de materia para el destilado puro y el producto del fondo puro respectivamente. Estas dos líneas del balance de material corresponden a las líneas punteadas en la figura 4.1. La curva del residuo que cruza al punto de alimentación representa la separación con el mínimo número de etapas de equilibrio. En particular es imposible lograr un punto silla (∇) como un producto puro en una columna de destilación zeotrópica con una sola alimentación. Y los nodos, (\circ) inestable y (\bullet) estable determinan el potencial de separación del producto de domo y fondo para una alimentación dada.

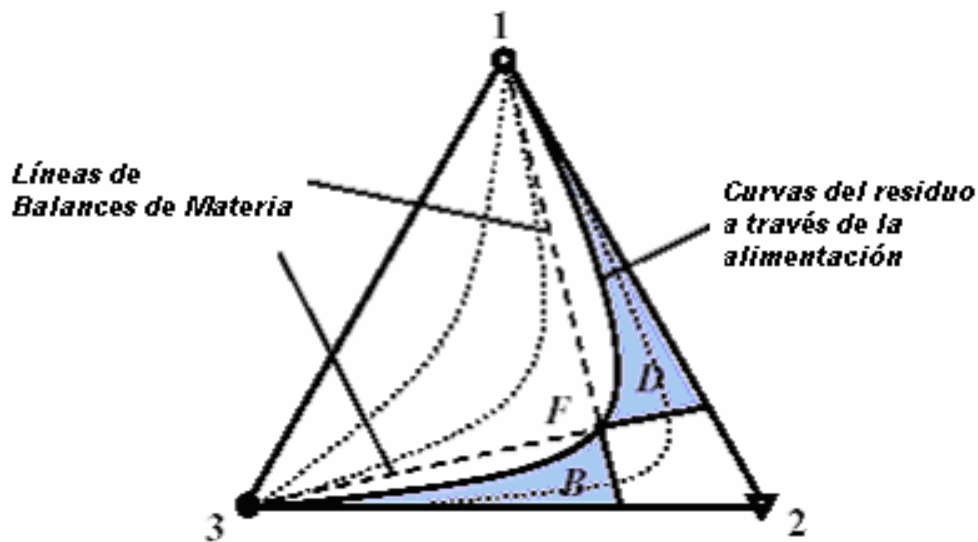


Figura 4.1. Regiones de producto factibles para una mezcla zeotrópica ternaria con alimentación F determinado por el análisis a reflujo infinito. Las posibles composiciones, del destilado D y del producto de fondo B (sombreados), están limitadas por la curva del residuo a través de la alimentación F , por las líneas rectas del balance de materia a través de F , y el punto inicial y final de la curva del residuo, respectivamente. Los componentes puros indicados por \bullet (el nodo estable), \circ (el nodo inestable) y ∇ (punto silla).

4.1 Destilación azeotrópica heterogénea

La destilación heteroazeotrópica (EVLL), involucra la formación de un heteroazeótropo (o el uso de un heteroazeótropo existente), para efectuar la separación deseada. La diferencia crucial comparada con la destilación homoazeotrópica, es que un heteroazeótropo puede separarse fácilmente mediante una decantación.

Para propósitos de ilustración, se considera un primer ejemplo para la destilación heteroazeotrópica, donde la mezcla original es una mezcla ternaria con un heteroazeótropo silla que divide el diagrama en dos regiones de destilación, (Figura 4.2).

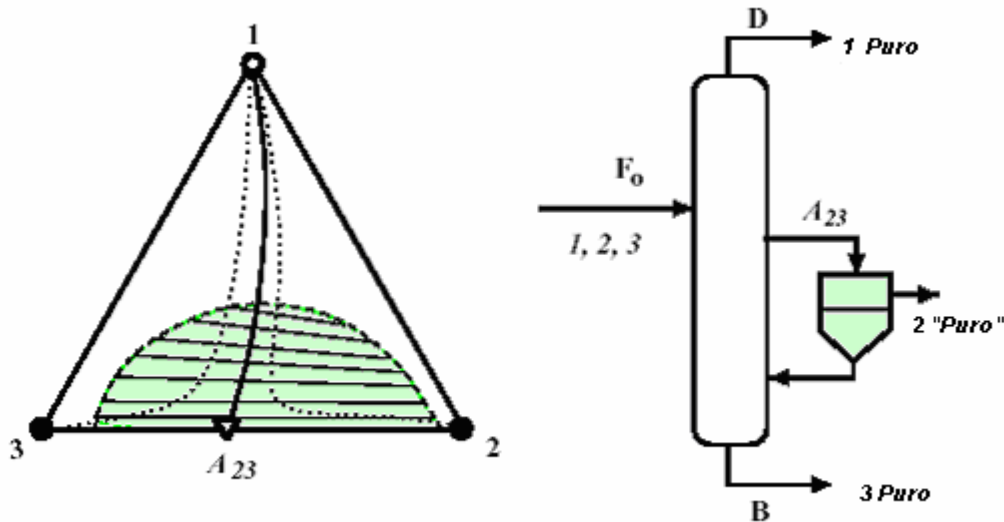


Figura 4.2. Destilación Heteroazeotrópica con un decantador en el centro de la columna.

El límite de la destilación es “cruzado” por la división de fases líquido-líquido del heteroazeótropo y es posible una separación en los tres componentes puros de la

mezcla original. Un ejemplo particular de esta mezcla es acetona - agua - 1-butanol.

Dado que la mezcla original es binaria e incluye un homoazeótropo, hay un gran número de diagramas EVLL resultantes posibles, al agregar un arrastrador tal que forme un heteroazeótropo binario, con uno de los componentes de la mezcla original o un heteroazeótropo ternario. Los arrastradores pueden mezclarse con la alimentación original o pueden introducirse en la columna como una segunda alimentación. Si el arrastrador tiene una volatilidad cercana a la de los componentes de la mezcla original, normalmente se mezcla con la alimentación para formar una sola corriente. Si la volatilidad está por debajo de estos, entonces es agregado sobre el plato de la alimentación.

Un esquema del proceso típico de destilación heteroazeotrópica se muestra en la figura 4.3. Donde relativamente el componente 2 puro es removido como producto del fondo. El heteroazeótropo ternario con punto de ebullición menor es removido en el domo. Una parte del condensado D es recirculado a la columna, si es necesario, para lograr una mejor separación del heteroazeótropo y el resto es separado en dos fases líquidas en un decantador. La fase líquida pesada contiene el mayor volumen del arrastrador (y parte del componente 2) el cual es regresado como segundo reflujo. La fase líquida ligera contiene el mayor volumen del componente 1 (y parte del arrastrador). Si esta corriente contiene una cantidad significativa de arrastrador, entonces puede alimentarse a una columna adicional para separar al componente 1 y reciclar el arrastrador.

El diagrama está dividido en por lo menos dos regiones de destilación. Los componentes de la mezcla original 1 y 2 son los nodos estables (•) de estas regiones. La composición de la alimentación se localiza en una región y el fin de la línea líquido-líquido se localiza en otro.

Por lo tanto, aquellos diagramas EVLL satisfactorios para el sistema ternario resultante (mezcla original + arrastrador) son estructuras dónde el heteroazeótropo formado por el arrastrador es un nodo inestable (o).

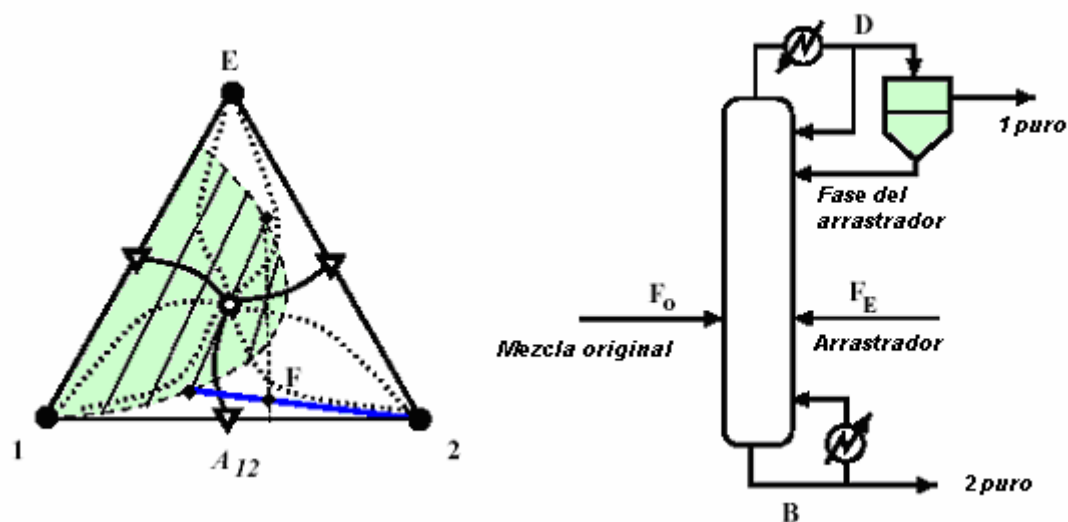


Figura 4.3. Esquema común de destilación heteroazeotrópica con un decantador en el destilado.

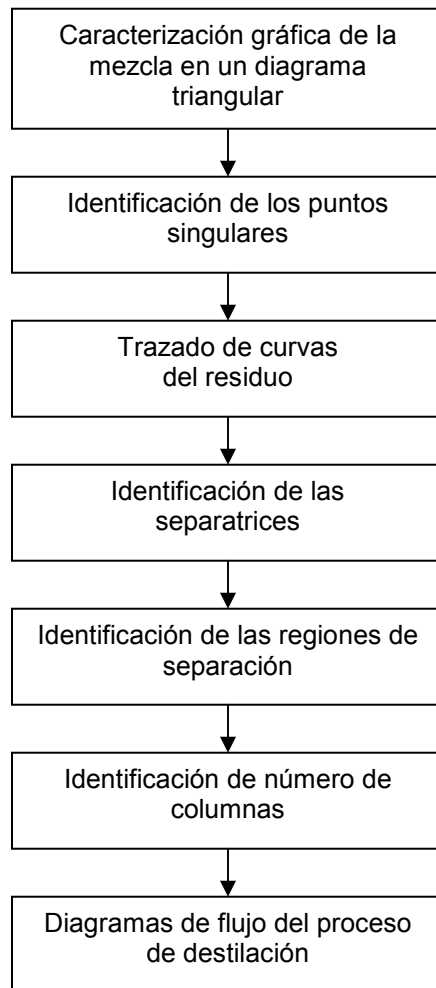
Los posibles arrastradores para una destilación heteroazeotrópica son limitados, pero si existe alguno para una mezcla en particular, entonces, generalmente se prefiere en comparación a un arrastrador para la destilación extractiva.

Generalmente es posible encontrar un arrastrador heteroazeotrópico cuando la mezcla original esta constituida por componentes orgánicos hidrófilos e hidrófobos (como el etanol y agua).

Es muy difícil de encontrar un arrastrador para separar una mezcla que consiste sólo de componentes hidrófilos (o sólo hidrófobos), como el benceno y ciclohexano.

Para la representación de una separación factible, mediante el uso de un diagrama de curvas del residuo se tomara la mezcla etanol-agua que presenta un azeótropo homogéneo con punto de ebullición mínimo, en cuyo proceso de purificación se involucra la adición de tolueno como arrastrador, formando tres azeótropos binarios y un azeótropo ternario heterogéneo. Figura 4.4.

Una vez seleccionado el arrastrador para la separación de una mezcla azeotrópica ya sea homogénea o heterogénea se sugiere seguir los siguientes pasos hasta concluir con un diagrama de flujo de destilación:



Este sistema de destilación azeotrópica está diseñado para la producción de etanol puro con 99.98 % volumen, el cual contiene < 200 mg/Kg de agua y < 20 mg/Kg de impurezas. [9]

El diagrama de flujo del proceso típico de destilación heteroazeotrópico etanol-agua-tolueno se muestra en Figura 4.8. Donde el agua es separada como producto de fondo en la columna C-1, la fracción del domo está en el límite de la destilación, el cual es cruzado mediante la adición de la fase rica en tolueno del decantador. En la columna C-2, el etanol es removido como producto de fondo. La mezcla del domo de la columna C-2 es enviada a un intercambiador y enfriada a 25°C , cayendo en la región de dos fases, la fase ligera rica en tolueno es recirculada al proceso como arrastrador y la fase pesada rica en agua se combina con la alimentación.

La mezcla contiene tres azeótropos binarios y un ternario dividiendo al diagrama en tres regiones de destilación ilustrado en la figura 4.6. Y el límite solo puede ser cruzado mediante la mezcla de los diferentes componentes.

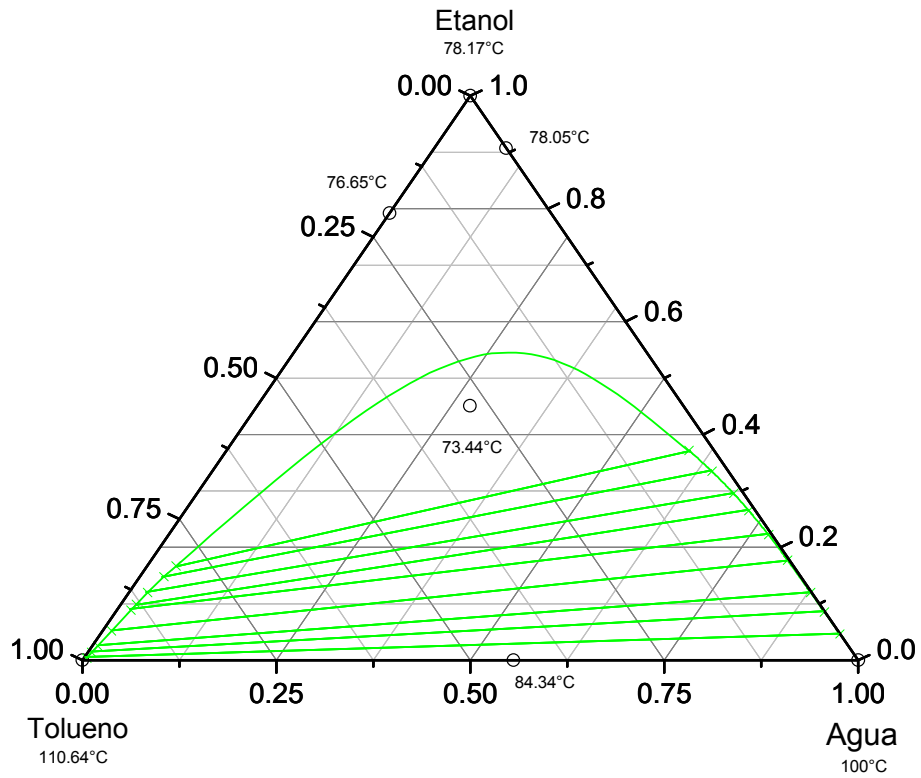


Figura 4.4. Diagrama ternario del sistema etanol-agua y tolueno como arrastrador. Tres azeótropos binarios indicados sobre los bordes del diagrama y un azeótropo ternario ubicado en la región líquido-líquido.

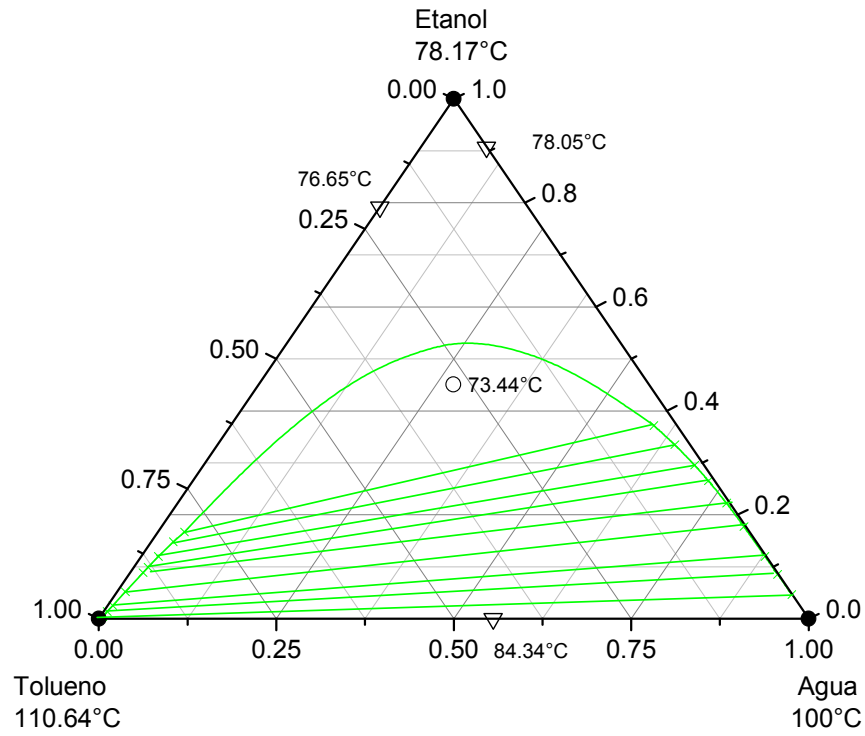


Figura 4.5. Diagrama ternario del sistema etanol-agua y tolueno como arrastrador. Puntos singulares indicados por • nodo estable, o nodo inestable y ∇ punto silla.

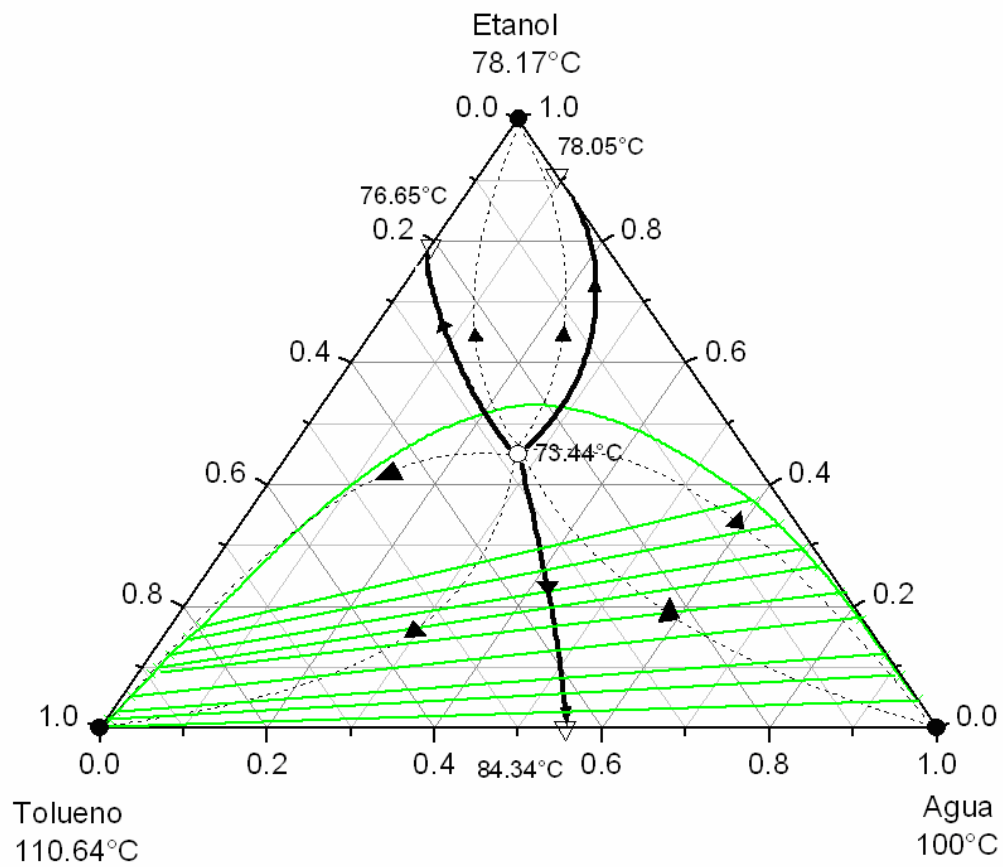


Figura 4.6. Diagrama ternario del sistema etanol-agua y tolueno como arrastrador. Curvas del residuo.

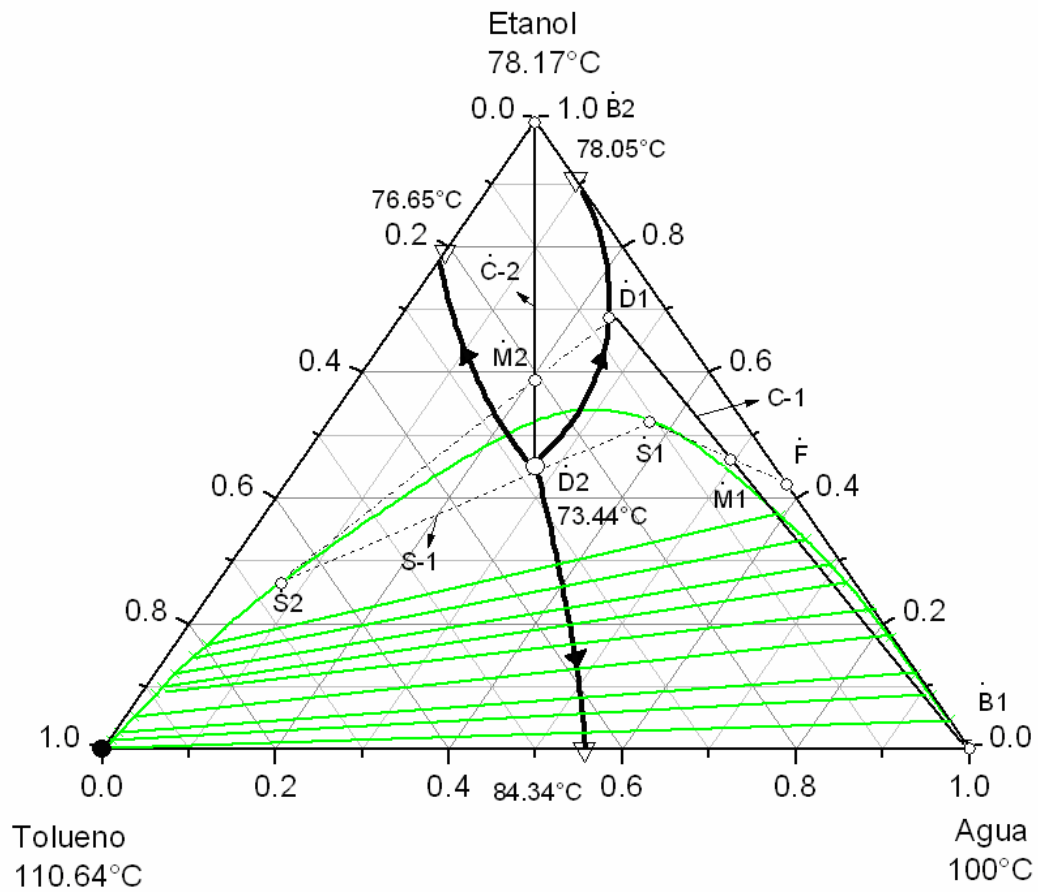


Figura 4.7. Separación de una mezcla binaria etanol-agua usando tolueno como arrastrador. Diagrama triangular de fases. Líneas de balances de materia.

Imagen no disponible

Figura 4.8. Diagrama de flujo de proceso para la separación de una mezcla etanol-agua usando tolueno como arrastrador.

4.2 Destilación azeotrópica homogénea

En esta sección se considera una destilación ordinaria de mezclas ternarias con por lo menos un homoazeótropo binario (es decir, un azeótropo homogéneo formado por la mezcla original). El arrastrador introducido puede o no formar un nuevo azeótropo en el sistema. El único criterio es que el sistema ternario resultante debe formar una estructura tal que el diagrama EVL sea satisfactorio para la separación de los componentes de la mezcla original.

Generalmente una destilación homoazeotrópica se lleva a cabo en una columna convencional con una sola alimentación como se ilustra en la figura 4.9

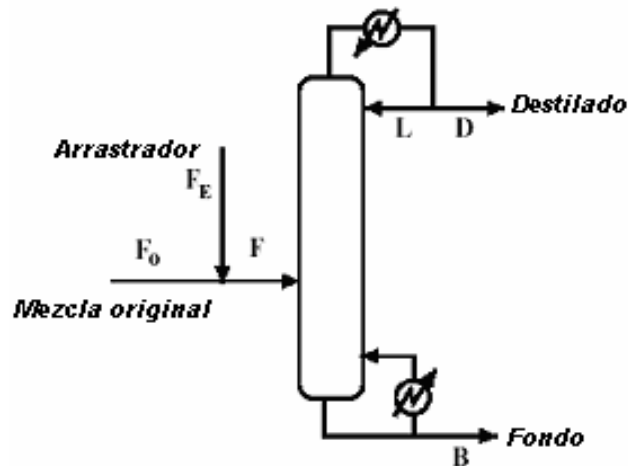


Figura 4.9. Diagrama de flujo de una destilación azeotrópica homogénea típica.

El arrastrador F_E se introduce a la alimentación de la mezcla original F_0 para formar una mezcla ternaria F . Entre las alternativas para la separación de la mezcla F existen varios esquemas de destilación zeotrópica ordinaria de mezclas ternarias.

Se proponen dos casos dependiendo de las propiedades del arrastrador: (1) el arrastrador es zeotrópico y (2) el arrastrador es azeotrópico. En esta parte no se consideran todas las estructuras resultantes para los diagramas factibles, solo se darán ejemplos seleccionados como ilustración.

Si el arrastrador no forma ningún nuevo azeótropo (zeotrópico), las mezclas ternarias resultantes se muestran en la Figura 6.2. Los términos “ligero”, “intermedio” y “pesado” para el arrastrador E, se usan en referencia a la temperatura de ebullición de los componentes puros que forma la mezcla.

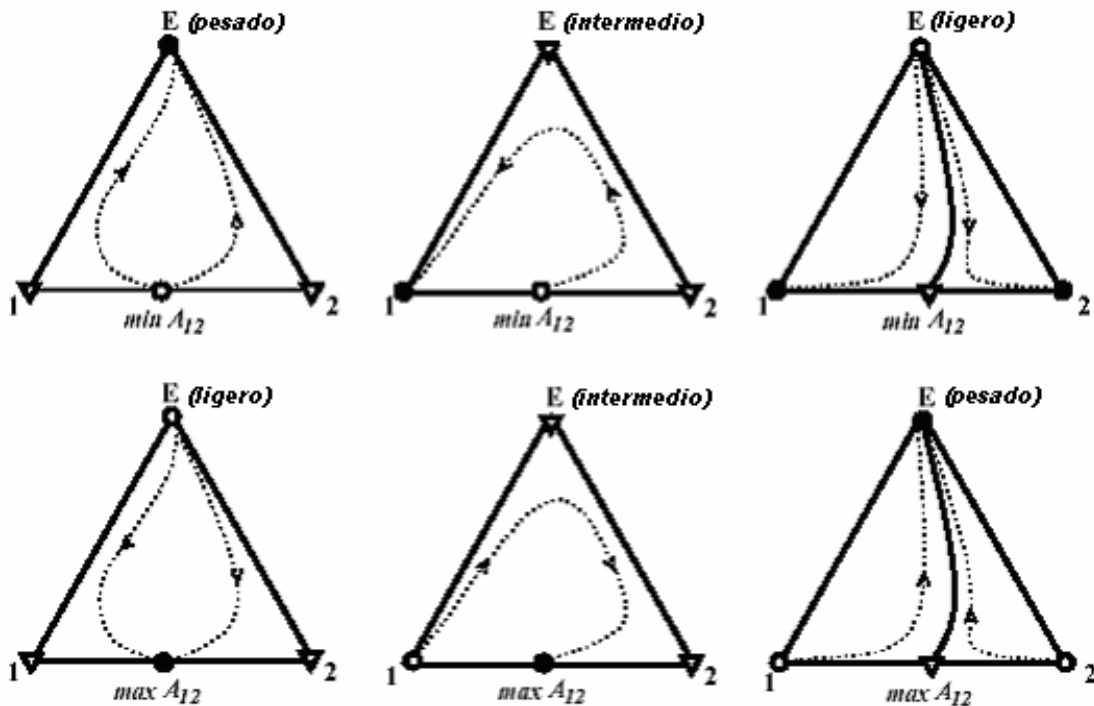


Figura 4.10 Arrastrador zeotrópico. Las estructuras del diagrama EVL ternario resultante de la mezcla original azeotrópica binaria de componentes 1 y 2, y arrastrador E. Los puntos singulares son indicados por el • nodo estable, o nodo inestable y ∇ punto silla.

Para simplicidad, se considera una mezcla original con sólo un azeótropo con punto de ebullición mínimo. Pero los mismos argumentos se aplican al contrario en caso de ser un azeótropo binario con punto de ebullición máximo y los esquemas son invertidos para la separación por destilación. Figura 4.10.

Para un análisis rápido de las posibilidades y limitaciones de la destilación de las mezclas ternarias resultantes (mezcla original + arrastrador), se proponen los siguientes casos:

Arrastrador zeotrópico pesado: El análisis es ilustrado en la figura 4.11. Y muestra que no es posible separar la mezcla original en los componentes puros 1 y 2 (ambos puntos sillas) por una sucesión de columnas de destilación ordinarias de una sola alimentación, y el azeótropo A_{12} es un producto inevitable.

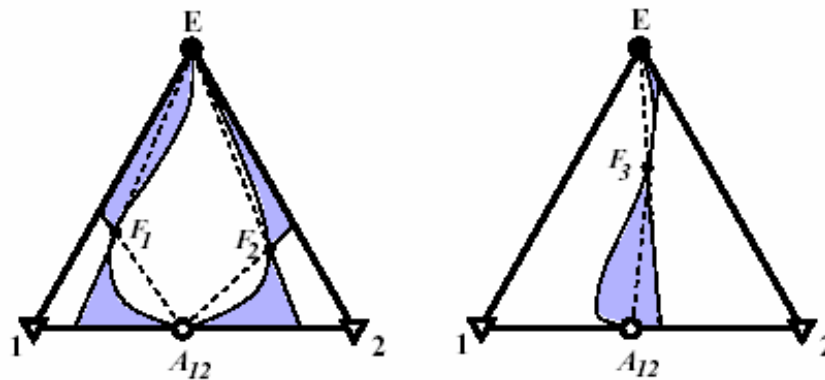


Figura 4.11. Regiones del producto factibles para una mezcla con arrastrador pesado. Es imposible obtener los componentes puros 1 y 2 en una sucesión de columnas de destilación con una sola alimentación.

Arrastrador zeotrópico intermedio: El análisis es ilustrado en la figura 4.12. Muestra que se puede separar a los componentes puros 1, 2 y al arrastrador E mediante columnas de destilación ordinarias con una sola alimentación dependiendo de la composición de la alimentación (y condiciones de operación), aunque uno de los componentes originales de la mezcla sea un punto silla.

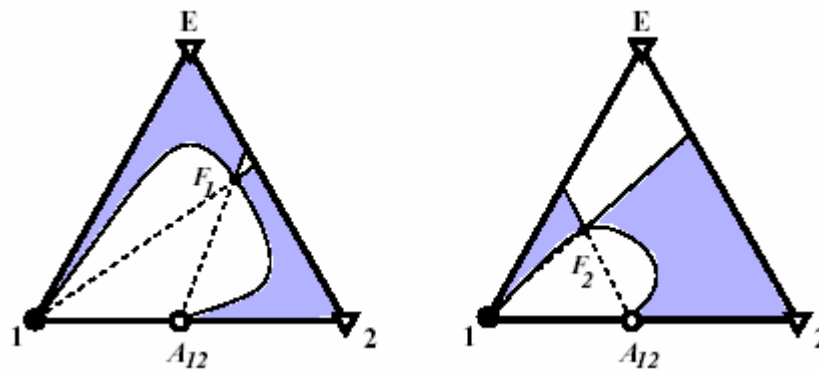


Figura 4.12. Regiones de los productos factibles para una mezcla con arrastrador intermedio. En donde los componentes puros 1 y 2 pueden ser obtenidos en una sucesión de columnas de destilación con una sola alimentación (y E para composiciones específicas de la alimentación).

Arrastrador zeotrópico ligero: El análisis se ilustra en la figura 4.13. Esta clase de diagramas tiene un límite de destilación que divide al triángulo de composición en dos regiones de destilación. Los componentes de la mezcla original 1 y 2 se localizan en diferentes regiones de la destilación y si el límite es lineal la separación es imposible. Si se observa el diagrama como una combinación de dos diagramas, se pueden observar dos regiones factibles (Figura 4.13 izquierda),

como las mostradas en la Figura 4.1. Sin embargo, para una sola alimentación la respuesta no es tan obvia (Figura 4.13 derecha).

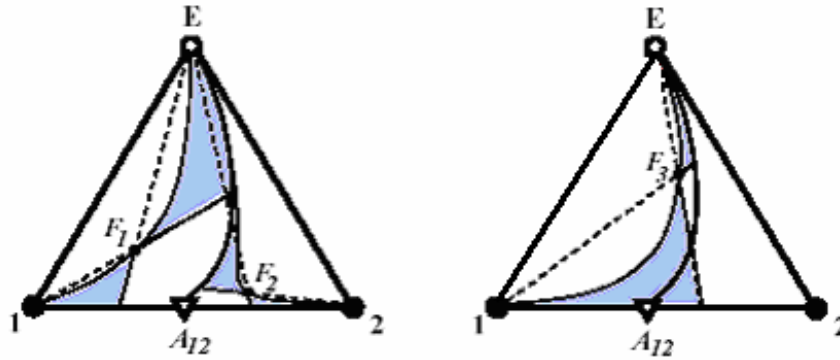


Figura 4.13. Regiones de los productos factibles para una mezcla con arrastrador ligero.

Si el arrastrador forma un nuevo azeótropo, existen numerosas estructuras posibles de los diagramas de mezcla ternaria resultantes, proporcionando regiones factibles para la separación de los componentes puros. Los diagramas resultantes, así como sus regiones factibles para una adecuada separación mediante un arrastrador se darán adelante.

Selección de un arrastrador en una destilación homoazeotrópica

A través de los años, se ha estudiado el siguiente problema: dada una mezcla binaria, la cual se desea separar en sus componentes puros mediante una destilación, encontrar las condiciones simples que el arrastrador debe satisfacer para poder llevar a cabo una separación factible.

A continuación se proponen algunos criterios básicos para la selección de un arrastrador en una destilación azeotrópica homogénea, ya que estas mezclas se consideran las más abundantes en la naturaleza y a diferencia de la destilación heteroazeotrópica, aquí no existe la opción de utilizar la región liquido-liquido para una posible separación.

Criterios generales para la selección de un arrastrador

Se han propuesto varios criterios para seleccionar a los arrastradores dependiendo del tipo de la mezcla azeotrópica (A-B) involucrada en el proceso. Y a menudo se utilizan las siguientes convenciones para describir un diagrama ternario para una mezcla dada, y solo se permite la formación de un azeótropo binario por cada par de componentes y solo un azeótropo ternario. [5]

(1) A es el compuesto con bajo punto de ebullición de la mezcla azeotrópica, B es el de más alto punto de ebullición, y E es el arrastrador.

(2) El arrastrador E puede ser el componente: (L) ligero, (I) intermedio, ó (H) pesado en la mezcla ternaria. Y entonces para A y B se le atribuyen las letras restantes.

(3) En el diagrama ternario, (con forma de triángulo rectángulo Figura 4.14), al vértice derecho inferior (vértice superior izquierdo y el vértice inferior izquierdo, respectivamente) le corresponde el componente ligero (intermedio y pesado, respectivamente) en la mezcla ternaria. No obstante en los esquemas de curvas del residuo con forma de triángulo equilátero, el componente más ligero de la mezcla no necesariamente se ubicara en el vértice superior del triángulo.

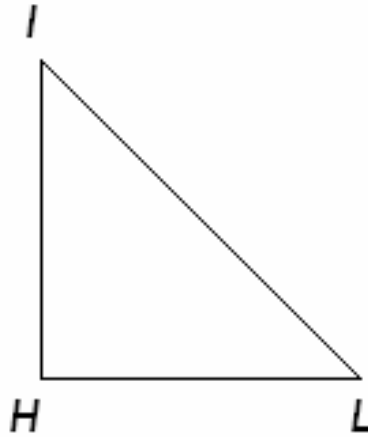


Figura 4.14. Ubicación de acuerdo a su punto de ebullición (L) ligero, (I) Intermedio, (H) pesado en un diagrama triangular de forma rectangular.

(4) La secuencia de temperaturas esta indicada de acuerdo a la convención mostrada en la figura 4.15 y las temperaturas se enlistan de forma creciente de acuerdo a la temperatura de ebullición del componente puro o azeótropo. [xx]

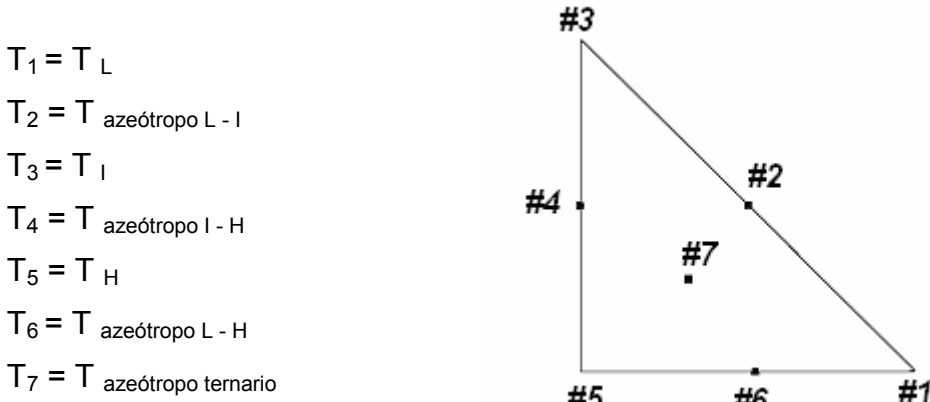


Figura 4.15. Posición de temperaturas para definir su secuencia en un diagrama triangular

Por ejemplo, si la secuencia de temperaturas del diagrama (a) de la Figura 4.16 es 41325, quiere decir que $T_4 < T_1 < T_3 < T_2 < T_5$, o bien, $T_{\text{azeótropo I-H}} < T_L < T_I < T_{\text{azeótropo L-I}} < T_H$, en otras palabras, la temperatura de ebullición del azeótropo formado entre el componente I-H es menor a la temperatura de ebullición del componente de la mezcla original L, y esta a su vez es menor que la del componente I, continuando con del azeótropo formado entre el componente L-I y finalizando con la temperatura del componente H.

Reglas para la selección de un arrastrador

La destilación azeotrópica homogénea se refiere a un proceso en el cual la formación de un nuevo azeótropo puede ser promovida o evitada para lograr la separación deseada en una o más columnas de destilación.

Existen dos rutas para la selección del arrastrador:

1.- La selección del arrastrador debe ser tal que los productos deseados queden dentro de una sola región de destilación. (Los productos deseados pueden ser los componentes puros o mezclas azeotrópicas).

2.- La selección del arrastrador debe ser tal que aunque los productos deseados estén dentro de diferentes regiones de destilación, se pueda emplear algún tipo de mecanismo para cruzar el límite de las regiones y obtener la separación.

Como ya se ha mencionado anteriormente, las mezclas ternarias se pueden representar mediante los diagramas de curvas del residuo o diagramas de límites de destilación. Sin embargo, para una secuencia de destilación factible en una destilación azeotrópica homogénea, solo pocos diagramas pueden ser usados para obtener esta factibilidad, y solo se puede usar la primera ruta para romper los azeótropos binarios homogéneos mediante la adición de un tercer componente. Cuando se presenta la segunda ruta es necesario recurrir a la destilación heteroazeotrópica.

Las reglas se establecen de acuerdo a las siguientes condiciones:

- (1) No hay formación de azeótropo adicional.
- (2) Formación de un azeótropo binario con punto de ebullición mínimo entre E y A ó B.
- (3) Formación de un azeótropo binario con punto de ebullición máximo entre E y A ó B.
- (4) Formación de un azeótropo ternario.

Y se leen de la siguiente manera:

|

Primero se coloca la condición 1, 2, 3 ó 4. Enseguida el componente A ó B al que se aplica la condición y finalmente la estabilidad, es decir, si es un nodo inestable (ni), un nodo estable (ne) ó un punto singular silla (s).

Por ejemplo: La regla 3 de la tabla 4.1. La regla es 3A[s], quiere decir que la condición 3 se aplica al componente A y es un punto silla, en otras palabras, dada una mezcla azeotrópica binaria cuyo azeótropo presenta punto de ebullición

mínimo, es necesario adicionar un arrastrador con punto de ebullición intermedio entre A y B o menor al componente A. El arrastrador debe formar un azeótropo con punto de ebullición máximo con A y este azeótropo será un punto silla en la mezcla ternaria, representado en el diagrama (a) de la figura 4.16.

La coma “A, B” significa que las reglas aplican a ambos A y B. El símbolo “A ↔ B” significa que la condición puede ser para A ó B. Las comas y el símbolo (↔), también se pueden aplicar a la estabilidad.

En las tablas 4.1 y 4.2 se presentan las reglas que el arrastrador debe cumplir para habilitar la viabilidad de una destilación azeotrópica homogénea en la separación de mezclas binarias con punto de ebullición mínimo y con punto de ebullición máximo.

Tabla 4.1. Reglas para la selección de un posible arrastrador para la separación de mezclas binarias azeotrópicas con un punto de ebullición mínimo.

ARRASTRADOR			
	PUNTO DE EBULLICIÓN BAJO	PUNTO DE EBULLICIÓN INTERMEDIO	PUNTO DE EBULLICIÓN ALTO
1		1	
2		4[ni]	
3	3(A)[s]		
4	2(B)+3(A)[s]		
5	3(A)+4[ni]		
6	2(B)[ni↔s]+3(A)[s]+4[ni]		

Tabla 4.2. Reglas para la selección de posibles arrastradores para la separación de mezclas binarias azeotrópicas con un punto de ebullición máximo.

ARRASTRADOR			
	PUNTO DE EBULLICIÓN BAJO	PUNTO DE EBULLICIÓN INTERMEDIO	PUNTO DE EBULLICIÓN ALTO
1		1	
2		4[ne]	
3		2(B)[s]	
4		2(B) [s]+3(A)	
5		2(B)[s]+4[ne]	
6		2(B)[s]+3(A)[ne↔s]+4[ne]	

En los diagramas 4.16 y 4.17 se ilustran algunas de las reglas mencionadas en la tabla 4.1, donde se muestra una posible separación mediante una sucesión de dos columnas cuyo diagrama de flujo se muestra en la figura 4.18.

Imagen no disponible

Figura 4.16. Diagramas factibles para una mezcla binaria AB que presentan un azeótropo con punto de ebullición mínimo adicionando un arrastrador con punto de ebullición mínimo. I) Diagramas de límites de destilación. II) Esquemas de los diagramas de curvas del residuo. III) Secuencia de temperaturas.

Imagen no disponible

Figura 4.17. Diagramas factibles para una mezcla binaria AB que presentan un azeótropo con punto de ebullición mínimo adicionando un arrastrador con punto de ebullición intermedio. I) Diagramas de límites de destilación. II) Esquemas de los diagramas de curvas del residuo. III) Secuencia de temperaturas.

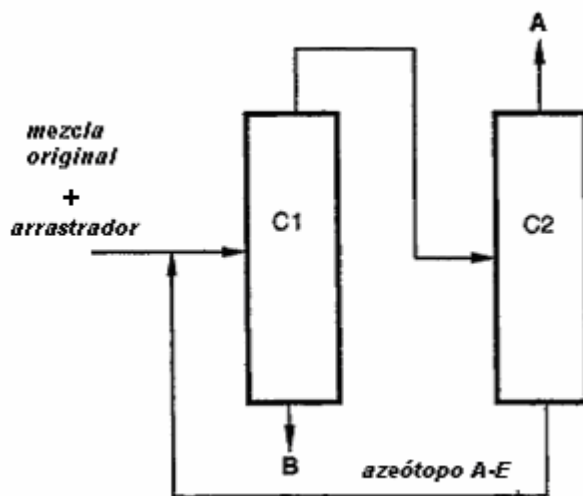


Figura 4.18. Diagrama de flujo de una destilación azeotrópica homogénea de una mezcla binaria AB que presentan un azeótropo con punto de ebullición mínimo adicionando un arrastrador con punto de ebullición bajo e intermedio.

En los diagramas 4.19 y 4.20 se ilustran algunas de las reglas mencionadas en la tabla 4.2, donde se muestra una posible separación mediante una sucesión de dos columnas cuyo diagrama de flujo se muestra en la figura 4.21.

Imagen no disponible

Figura 4.19. Diagramas factibles para una mezcla binaria AB que presentan un azeótropo con punto de ebullición máximo adicionando un arrastrador con punto de ebullición intermedio. I) Diagramas de límites de destilación. II) Esquemas de los diagramas de curvas del residuo.

Imagen no disponible

Figura 4.20. Diagramas factibles para una mezcla binaria AB que presentan un azeótropo con punto de ebullición máximo adicionando un arrastrador con punto de ebullición máximo. I) Diagramas de límites de destilación. II) Esquemas de los diagramas de curvas del residuo. III) Secuencia de temperaturas.

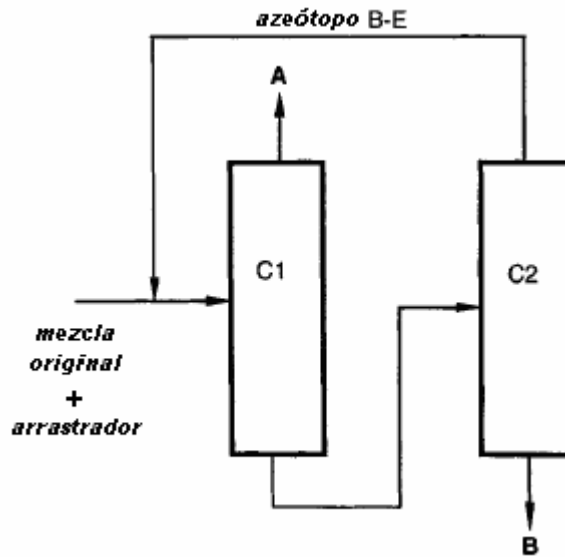


Figura 4.21. Diagrama de flujo de destilación azeotrópica homogénea de una mezcla binaria AB que presentan un azeótropo con punto de ebullición máximo adicionando un arrastrador con punto de ebullición intermedio o máximo.

Como ejemplo se analiza la separación de una mezcla mediante una destilación azeotrópica homogénea figura 6.14. La mezcla ácido valerico y agua usando ácido fórmico como arrastrador. Este sistema presenta un azeótropo binario con punto de ebullición mínimo, el ácido fórmico presenta un punto de ebullición intermedio entre el ácido valerico y el agua, correspondiente a la regla 3 de la tabla 6.1 y al diagrama (b) de la figura 6.8. Donde se un azeótropo con punto de ebullición máximo es introducido al sistema formando un límite de destilación y una posible separación de los componentes de la mezcla original.

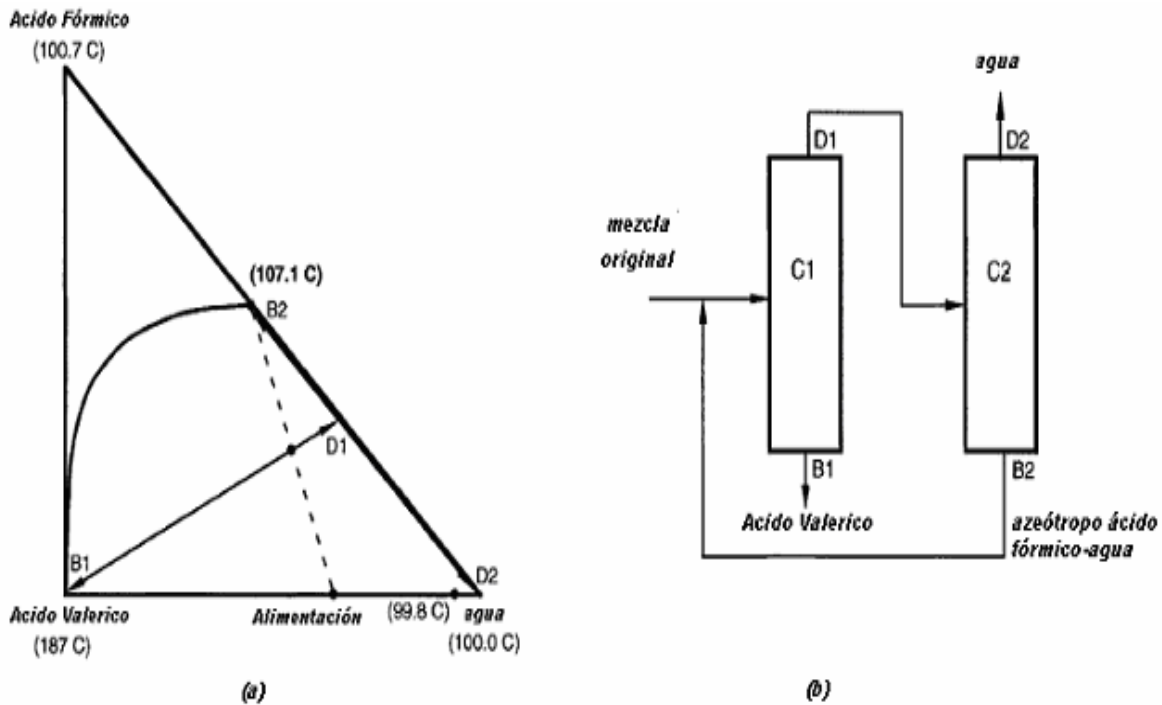


Figura 4.22. Separación de ácido valerico - agua mediante y ácido fórmico como arrastrador. a) Diagrama del límite de destilación y líneas de balances de materia, b) Diagrama de flujo para el sistema ácido valerico-agua/ácido fórmico.

4.3 Destilación Extractiva.

La destilación extractiva es el método más conocido y viejo para las separaciones de mezclas azeotrópicas. Una definición para la destilación extractiva es:

“La destilación extractiva es una destilación en presencia de una sustancia, la cual es relativamente menos volátil comparada a la de los componentes de la mezcla que va a ser separada, y por consiguiente, es alimentada continuamente cerca del

domo de la columna de destilación, para que se mantenga una concentración apreciable en todos los platos de la columna.” [12]

El principio básico de la destilación extractiva es que el arrastrador extractivo (en este caso llamado disolvente) intervenga de una manera diferente con los componentes de la mezcla original y altere su volatilidad relativa. Estas interacciones ocurren predominantemente en la fase líquida y el disolvente es introducido normalmente sobre el punto de alimentación de la mezcla original para asegurar que permanecerá en una concentración apreciable en la fase líquida de la parte baja de la columna de destilación.

Antiguamente una restricción común en la destilación extractiva era que el disolvente no debía introducir nuevos azeótropos en el sistema, o bien, ningún límite de destilación. Sin embargo, ahora los disolventes pueden formar un nuevo azeótropo e incluso de preferencia formar un heteroazeótropo con un componente de la mezcla original. No obstante, un ejemplo simple de destilación extractiva, es aquella donde la mezcla original forma un homoazeótropo binario con punto de ebullición mínimo y el disolvente es miscible y zeotrópico. [1,3]

Las principales condiciones que debe satisfacer un arrastrador extractivo para hacer factible esta separación son:

Primera condición: El sistema ternario resultante del azeótropo binario con punto de ebullición mínimo y el arrastrador, debe formar un diagrama EVL mostrado en la figura 4.23.a. En donde el arrastrador es nodo estable en el diagrama.

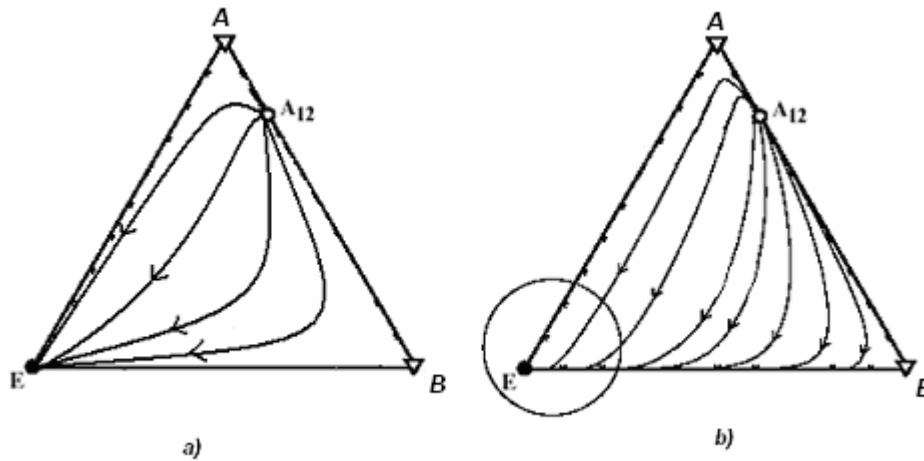


Figura 4.23. Diagrama EVL factible para una destilación extractiva. a) Puntos singulares, b) Diagrama EVL en donde se muestra el cambio de trayectoria de las curvas del residuo debido a un cambio en la volatilidad de los componentes de la mezcla.

Segunda condición: El arrastrador debe producir un cambio sustancial en la volatilidad relativa de alguno de los componentes tal que se vea reflejado en las curvas del residuo. Figura 4.23.b.

Tercera condición: El arrastrador debe tener un punto de ebullición mayor a los componentes de la mezcla original.

El rasgo más importante del diagrama mostrado en la figura 4.23.b. Es la forma de las curvas del residuo cerca del arrastrador (circulo). Un cambio en la volatilidad de los componentes deforma las curvas del residuo según la selectividad del arrastrador (causando en las curvas del residuo una forma de S). La forma de las curvas del residuo indica que el arrastrador tiene una afinidad más fuerte al componente B.

El arrastrador debe ser miscible con el componente removido como producto de fondo, pero no hay ningún requisito especial a ser miscible con el otro componente removido como destilado (es decir, el arrastrador puede ser miscible, parcialmente miscible o inmisible con el componente ligero).

Esquema del proceso

Una ilustración de destilación extractiva se muestra en figura 4.24. La destilación extractiva difiere distintamente de la destilación azeotrópica homogénea convencional en la organización de los flujos y las ecuaciones resultantes del balance de materia. El elemento crucial es la sección de extracción con un flujo a contracorriente de los componentes volátiles y no volátiles. Un mayor flujo del arrastrador generalmente produce una mejor separación, pero esto aumenta la temperatura del destilador en la columna extractiva, lo que demanda un aumento de energía total en el proceso de separación.

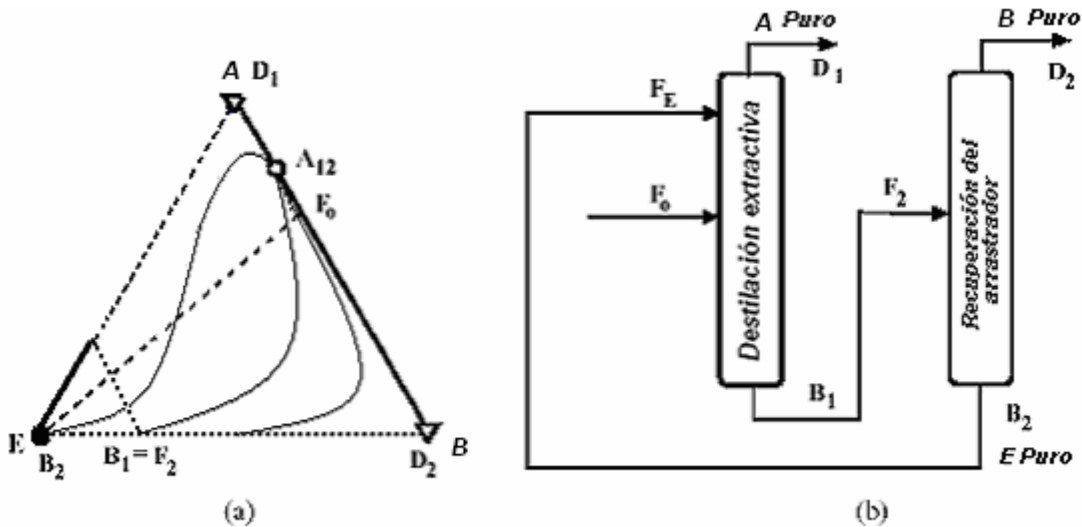


Figura 4.24. Destilación extractiva: (a), líneas del balance de materia (líneas punteadas) y curvas del residuo (b) Sucesión de columnas de destilación extractiva.

En la destilación extractiva, un punto silla (componente A), se obtiene como un producto de destilado, lo cual es “contrario” a lo establecido en destilación azeotrópica. Siendo esto la principal ventaja y característica de un proceso de destilación extractiva.

Para la mezcla dada en la figura 4.24. El azeótropo con punto de ebullición mínimo es un nodo inestable en el triángulo de composición. Los componentes puros A y B son puntos silla (pero el componente A es un nodo inestable del borde binario entre el componente A y el disolvente E). Así, el componente A se recupera en el destilado dado que es el componente más volátil en la sección de rectificación. El componente B es removido como producto de fondo junto con el arrastrador. Por lo tanto, el esquema de destilación extractiva normalmente requiere una sucesión de dos columnas de destilación, una extractiva y otra ordinaria para separar el componente B del disolvente.

El alto reflujo puede ser dañino en la destilación extractiva porque debilita el efecto extractivo (es decir, disminuye la concentración del arrastrador en la sección de extracción).

Analizando de nueva cuenta la mezcla etanol-agua pero con etilenglicol como disolvente. Se obtiene un diagrama factible para la separación de esta mezcla figura 4.25. [11]

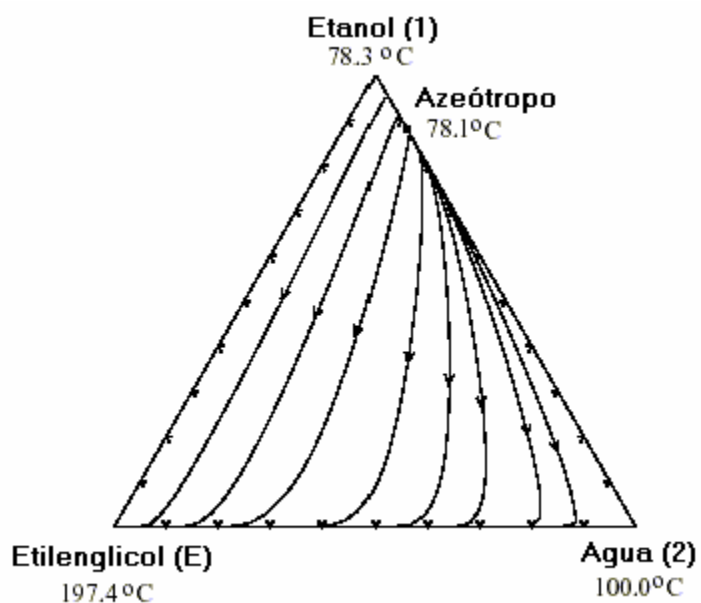


Figura 4.25. Diagrama de curvas del residuo para la mezcla etanol-agua, y etilenglicol como arrastrador.

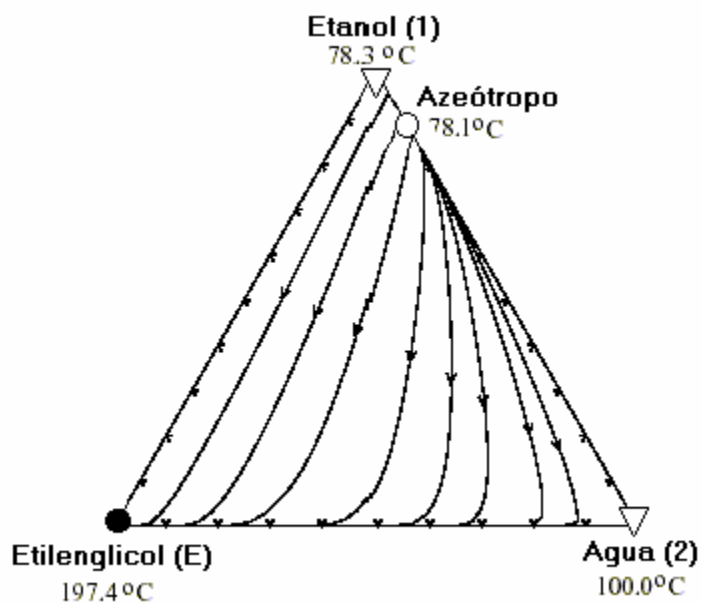


Figura 4.26. Diagrama de curvas del residuo para la mezcla etanol-agua, y etilenglicol como arrastrador. Puntos singulares.

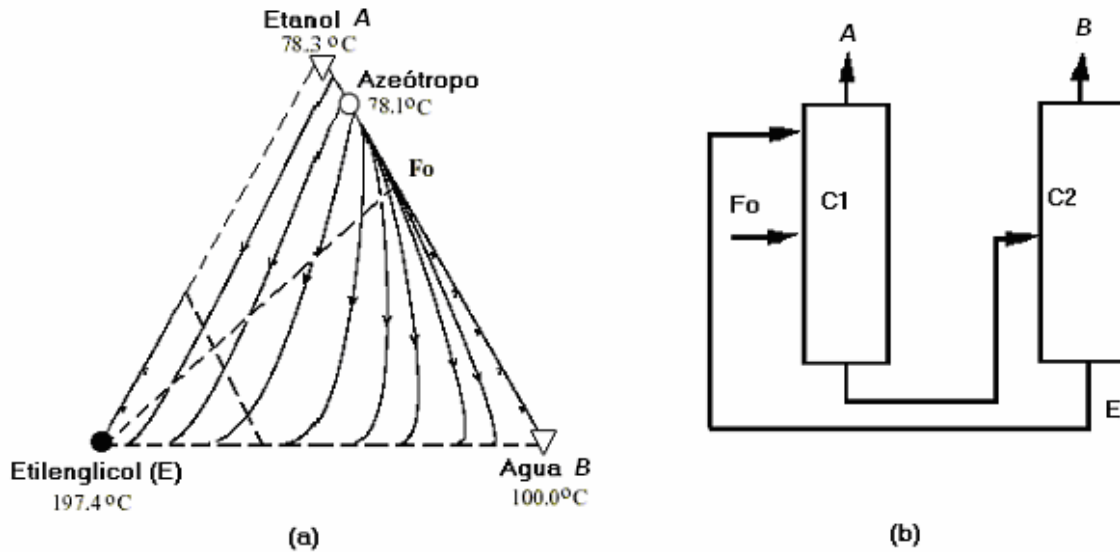


Figura 4.27. Diagrama de curvas del residuo para la mezcla etanol–agua, y etilenglicol como arrastrador. a) Líneas de balance de materia. b) Diagrama de flujo de las columnas de separación.

La composición de alimentación de la mezcla original es 65 % mol de etanol (A) y 35 % mol de agua (B). El etilenglicol (E) se utiliza como disolvente. La pérdida líquida total en la columna es menos del 2 % de la carga total de la alimentación. El producto del destilado de la columna C1 se obtiene con una pureza de 99.5 % mol de etanol y 0.5 % mol de agua. Y el etilenglicol se obtiene como producto de fondo con una pureza de 99.99 % mol al final de la operación [11].

Conclusiones

Herramientas para el estudio de una mezcla azeotrópica.

El uso de las herramientas basadas en el análisis de los diagramas de equilibrio vapor-líquido permiten evaluar la posibilidad de separar mezclas azeotrópicas, a partir de las cuales se puede sugerir un proceso de separación y predecir una composición de los productos de la destilación.

Una vez seleccionado el componente arrastrador para una mezcla determinada, el uso de las herramientas nos permite mostrar la factibilidad de la separación.

Los diagramas de curvas del residuo constituyen una herramienta fundamental, ya que dan pie a las separatrices las cuales delimitan las regiones de destilación en el diagrama ternario, que representan el número de columnas de separación del proceso.

Las separatrices pueden ser construidas a partir de datos experimentales o datos publicados en la literatura y constituyen otra herramienta fundamental para el diseño del proceso de separación.

Reglas para la selección de un arrastrador

Las reglas para la selección de un arrastrador obtenidas por combinación de cuatro condiciones generales, relacionadas con la capacidad que tiene este componente para formar azeótropos binarios y ternarios con los componentes de la mezcla original, representan una herramienta practica para facilitar el diseño del proceso de separación de mezclas azeotrópicas.

Si la mezcla azeotrópica tiene más de tres componentes, se necesita analizar cada par binario y las combinaciones ternarias de los componentes. Esto brinda una información útil de como separar a la mezcla en conjunto.

Glosario

Arrastrador - Componente que actúa como agente de separación total.

Azeótropo - Mezcla cuya composición del vapor y del líquido en equilibrio son iguales a una temperatura y presión dadas dentro de un sistema.

Coefficiente de distribución - Cociente de las fracciones mol de la fase vapor y la fase del líquido para la especie dada. Designado comúnmente como K.

Condensación abierta - Condensación de una fase de vapor y donde el líquido formado es continuamente removido.

Curva del destilado - Trayectoria de la composición de la fase vapor durante una destilación.

Curva del residuo - Trayectoria de la composición del residuo líquido en el destilador durante una destilación.

Destilación - Proceso de separación de una mezcla líquida mediante evaporación y condensación sucesiva.

Destilación abierta - Destilación con entrada y/o salida de corrientes.

Destilación azeotrópica - Destilación que implica mezclas azeotrópicas. Observe que esto es una definición mucho más amplia que utilizada tradicionalmente en la literatura de la destilación donde el término se utiliza con frecuencia como abreviatura de la destilación heteroazeotrópica.

Evaporación abierta - Evaporación de una fase líquida donde el vapor formado es continuamente removido. También llamada destilación simple o destilación Rayleigh.

Heteroazeótropo - Azeótropo donde la fase del vapor coexiste con dos fases líquidas.

Homoazeótropo - Azeótropo donde la fase del vapor coexiste con una fase líquida.

Isoterma - Sitio de puntos en la región de composición donde la temperatura es constante para una mezcla dada en un equilibrio vapor-líquido. Las isotermas líquidas son líneas de valor constante de temperatura de ebullición y las isotermas de vapor son líneas de valor constante de temperatura de condensación.

Límite de la destilación - Lugar geométrico de las composiciones que no se puede cruzar mediante un proceso de destilación. La existencia y localización de tales límites dependen críticamente del tipo de destilación en cuestión. Los límites de la destilación son barreras termodinámicas para destilaciones de varios componentes, de la misma manera que los azeótropos son barreras a una destilación binaria. Estos límites dividen a la región de composición en regiones de destilación.

Línea de isovolatilidad - Sitio de puntos en la región de composición donde la volatilidad relativa de un par de componentes es constante.

Diagrama de curvas del residuo - Diagrama que muestra las curvas del residuo para diferentes composiciones iniciales para una mezcla dada en la región de composición.

Diagrama de isotermas - Diagrama que muestra las isotermas para una mezcla dada en la región de composición. Diagrama de contornos de una o ambas superficies de temperatura del equilibrio vapor-líquido para una mezcla dada.

Mezcla azeotrópica - Mezcla que forma uno o varios azeótropos.

Mezcla heterogénea - Mezcla con más de una fase líquida.

Mezcla homogénea - Mezcla con una sola fase líquida y vapor.

Mezcla ideal - Mezcla que obedece la ley Raoult (o la ley del Henry), es decir, los coeficientes de actividad para todos los componentes del líquido es igual a la unidad. Las mezclas ideales son un caso especial de mezclas zeotrópicas.

Mezcla no ideal - Mezcla que exhibe las desviaciones de la ley de Raoult (o la ley de Henry). Las mezclas no ideales pueden ser zeotrópicas o azeotrópicas.

Nodo (matemáticamente) - Punto crítico que presenta a su alrededor comportamientos de acercamiento (nodo estable) o comportamientos de partida (nodo inestable).

Punto singular - Raíz de la derivada de primer orden de una función. Los puntos singulares de las ecuaciones que describen las curvas de residuo se dan por la solución $x = y = 0$. Los azeótropos y componentes puros son puntos singulares de estas ecuaciones.

Punto silla (matemáticamente) - Punto singular con ambos comportamientos de acercamiento y partida. Sólo las separatrices se extienden o terminan en un punto silla. Todas las otras líneas tienen un comportamiento hiperbólico en la vecindad del punto singular.

Separatriz - Es una curva o hipersuperficie (si ocurre en un espacio de gran dimensión) que separa las regiones de un espacio (o plano) que se comportan de manera distinta. Una separatriz puede ser estable o inestable si conecta un punto estable o inestable a un punto silla.

Región de curvas del residuo - Conjunto de composiciones líquidas en el espacio de la composición al que pertenece una familia de curvas del residuo con un punto inicial y final en común.

Región de composición - Para una mezcla de n -componentes, la región o el espacio de la composición es aquel que contiene todos los n -vectores dimensionales de R^n y donde la suma de los elementos es la unidad.

Región de destilación – Subespacio del espacio de la composición definido por una familia de trayectorias de destilación que enlaza un nodo estable y un inestable.

Trayectoria de la composición - Comportamiento instantáneo de la composición en una columna de destilación, o la trayectoria del cambio de la composición durante una destilación batch.

Vector del equilibrio - Vector de composición entre dos fases en equilibrio.

Volatilidad relativa – Proporción de coeficientes de distribución para el par de componentes en una mezcla.

Referencias

1. Berg, L. (1969). Azeotropic and Extractive Distillation: Selecting the Agent for Distillation. *Chem. Eng. Prog.* 65(9), 52–57.
2. Castillo, Dennis Y, J. L. Francisco. (1998). "Homogeneous Azeotropic Distillation. Design Procedure for Sequences of Columns" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 998-1008
3. Furter, W. F. (1977). "Salt Effect in Distillation: A Literature Review II". *Can. J. Chem. Eng.*, 55, 229-239.
4. Hans J.A. Ernst B. Ralph H. *Encyclopedia of industrial Chemistry*. Vol. A9 y B3, 1986, editorial VCH. Págs. 587-647, 4-1-4-94.
5. Hilmen, E. K., "Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation,". PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, November 2000.
6. Hilmen, E. K., Kiva, V. N., & Skogestad, S. (2002). "Topology of ternary VLE diagrams: elementary cells". *AIChE Journal*, 48(4), 752–759.
7. Kiva V. N., Hilmen E. K., Skogestad S.. (2003). "Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey". *Chemical Engineering Science* 58 1903 – 1953.
8. Knapp. H et al., "Vapor- liquid equilibria for mixtures of low boiling substances", *DECHEMA Chemistry Data Series*, 5,6, 1982.
9. McKetta John J. Cunningham W.A. *Encyclopedia of chemical Processing and Design*. Editorial Marcel Dekker. 1977. págs. 445-462.

10. Mark Edward Thomas., "A Study in the Synthesis of Separation Processes for Multicomponent Azeotropic Mixtures". PhD Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, March 1991
11. Perry, R.H. (1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook. Chem. Eng. Series. 7th ed. Green, D.W. and Maloney, J.O. (Eds.), McGraw Hill, Inc., New York.
12. Peterson, E.J. and L.R. Partin (1997). "Temperature Sequences for Categorizing All Ternary Distillation Boundary Maps". *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(5), 1799–1811.
13. Rodriguez, D. I. (2001). "Synthesis, experiments and simulation of heterogeneous batch distillation processes" *Computers and Chemical Engineering* 25, 799–806.
14. Rodriguez, D. I. (2001). "Entrainer Selection Rules for the Separation of Azeotropic and Close-boiling-Temperature Mixtures by Homogeneous Batch Distillation Process". *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2729-2741.
15. Smith, J.M y Van Ness H.C. "Introduction to chemical engineering thermodynamics". 5ª Edición, McGraw-Hill. 1997 Págs. 310-381 .
16. Valiente B. Antonio, Educación química Historia de la destilación, Págs. 50-80, Abril 1996.
17. Villaluenga J. P., M. Khayet, P. "Pervaporation of Toluene/Alcohol Mixtures through a Coextruded Linear Low-Density Polyethylene Membrane". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 386-391.
18. Weidong Yan, Ranran Fu, Rui Zhang, (2002). "Measurement and Correlation of Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for the System Tetrahydrofuran + Methanol + Lithium Bromide". *J. Chem. Eng. Data*, 47, 482-486

Paginas Web:

19. <http://invista.com>

20. <http://www.dupont.com/>

21. <http://www.honeywell.com/>

22. <http://www.basf.com>

23. <http://www.membran.com>

Lista de símbolos

f_i	Fugacidad de la especie pura i
f_i°	Fugacidad de estado estándar
\hat{f}_i	Fugacidad de la especie i en solución
G	Energía de Gibbs molar o específica $\equiv H - TS$
G_i°	Energía de Gibbs de estado estándar de la especie i
\bar{G}_i	Energía de Gibbs parcial de la especie i en solución
G^E	Energía de Gibbs en exceso $\equiv G - G^{id}$
n	Número de moles
P	Presión absoluta
P°	Presión en estado estándar
P_i	Presión parcial del componente i
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura absoluta en Kelvin o Ranking
T_c	Temperatura crítica
t	Temperatura en °C o °F
U	Energía interna molar o específica
V	Volumen molar o específico
V_c	Volumen crítico
x_i	Fracción molar de la especie i en fase líquida
y_i	Fracción molar de la especie i en fase vapor
α	Volatilidad relativa
γ_i	Coefficiente de actividad de la especie i en solución
μ_i	Potencial químico de la especie i
Φ_i	Cociente de coeficientes de actividad