

# Capítulo 1

## Usos y características de los procesos de separación

*Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.*  
CLAUSIUS

Extractado del libro:  
**Procesos de Separación**  
C. Judson King  
1ª edición, Editorial Reverté  
España, 1980

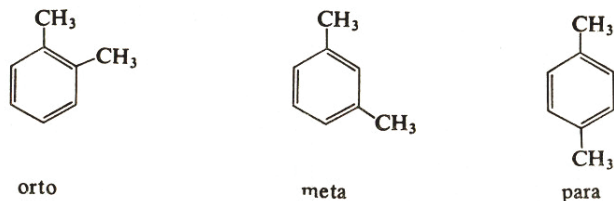
Cuando se coloca sal en agua se disuelve y tiende a formar una solución de composición completamente uniforme. No existe una forma sencilla de separar la sal y el agua de nuevo. Esta tendencia de las sustancias a mezclarse íntimamente y espontáneamente es una manifestación de la segunda ley de la termodinámica, que establece que todos los procesos naturales tienen lugar de modo que la entropía, o desorden, del universo aumenta. Para separar una mezcla de especies químicas en productos de composición diferente se debe crear alguna suerte de ingenio, sistema, o proceso que suministre el equivalente del trabajo termodinámico a la mezcla de una forma tal que la separación tenga lugar.

Por ejemplo, si se desea separar una solución de sal y agua se puede (1) suministrar calor y vaporizar el agua, condensando ésta a continuación a una temperatura inferior, (2) suministrar refrigeración y congelar, separando hielo puro, que puede fundirse entonces a una temperatura superior, (3) bombear la solución a una presión elevada y obligarla a pasar a través de una delgada membrana sólida que permite el paso del agua preferentemente al de la sal. Estas tres alterativas (y numerosas otras) se encuentran bajo estudio y desarrollo activos para producir agua dulce a partir del agua del mar.

El hecho de que los procesos que ocurren de forma natural son inherentemente procesos de mezclado ha sido reconocido desde hace más de cien años, y ha conducido a que el procedimiento inverso de «no mezclado» o *procesos de separación* se haya convertido en una de las más desafiantes categorías de problemas de ingeniería. Se definirán como procesos de separación *aquellas operaciones que transforman una mezcla de sustancias en dos o más productos que difieren en composición*. Las muchas clases diferentes de procesos de separación en uso y su importancia para la humanidad podrán apreciarse a partir de los tres ejemplos siguientes que conciernen deseos básicos de la humanidad: comida, bebida y vestido.

### EJEMPLO: MANUFACTURA DE p-XILENO

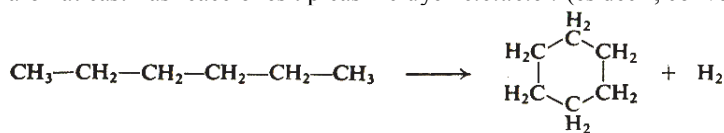
La figura 1-8 presenta un esquema simplificado de un proceso industrial para la manufactura de p-xileno a partir de crudo de petróleo. El p-xileno es un compuesto petrolquímico importante, intermedio en la fabricación de ácido tereftálico ( $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ ) y tereftalato de dimetilo ( $\text{CH}_3\text{OOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_3$ ), que son materias primas para la fabricación de fibras poliéster (Dacron, etc.); el p-xileno es uno de los tres isómeros de xileno,



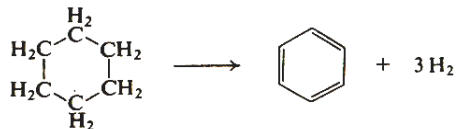
que tienen propiedades físicas bastante similares. La producción de p-xileno fue de 18 millones de kg en 1965, que a un precio promedio de 17,50 centavos/kg da un volumen de ventas de unos 32 millones de dólares. El caudal de producción ha aumentado enormemente desde esa fecha (Stobaugh, 1966).

En la figura, 1-8 no se muestra una etapa previa de destilación primaria que separa el crudo de petróleo en diversas corrientes que hierven a diferentes temperaturas. La nafta alimento para el proceso de manufactura de xileno es típi-

camente una corriente con punto de ebullición entre 120°C y 230°C. La nafta se carga en un reactor químico a elevadas temperatura y presión denominado un “reformer” en el que una gran parte de la nafta ampliamente parafínica se convierte en moléculas aromáticas. Las reacciones típicas incluyen *ciclación* (es decir, conversión de n-hexano a ciclohexano, etc.).



y *aromatización* (es decir, conversión de ciclohexano a benceno más hidrógeno, etcétera).



Los productos aromáticos son una mezcla de benceno, tolueno, isómeros del xileno y aromáticos superiores. El catalizador para el “reformer” debe protegerse de la desactivación mediante una atmósfera de hidrógeno. Puesto que el hidrógeno es costoso, se recupera en un separador vapor-líquido para su recirculación. Es necesaria efectuar una purga del gas de recirculación con objeto de eliminar la cantidad neta de hidrógeno formado en las reacciones de ciclación y aromatización.

Con objeto de obtener una distribución óptima de productos en la sección de reformado, éste se lleva a cabo normalmente en una serie de lechos catalíticos, cada uno operando a diferente temperatura. En la figura 1-9 se muestran seis reactores de reformado correspondientes a una planta industrial. Esta planta recibe un alimento de 40000 barriles/día de nafta. En unidades de química básica esta cantidad corresponde a un caudal de 74 litros/s!

La mayoría de las salidas de una unidad de reformado de una refinería de petróleo se convierten en gasolina de alto octanaje; sin embargo, la corriente producto es también aconsejable para la producción de xilenos y otros aromáticos. Como se muestra en la figura 1-8, para la manufactura de p-xileno una porción del efluente del separador pasa a una torre de destilación, que elimina butano y moléculas más ligeras. El material restante pasa a un proceso de extracción líquido-líquido en el que la corriente hidrocarbonada se pone en contacto con una corriente de disolvente inmisible, como dietilenglicol. Los aromáticos se disuelven preferentemente en el disolvente, mientras que las parafinas y los naftenos (no aromáticos cíclicos) no lo hacen.

Para llevar a cabo este proceso de extracción, en primer término se emplean cuatro contactores de discos giratorios, que son grandes recipientes conteniendo un número de discos horizontales montados en el eje de un agitador movido por un motor vertical. Estos discos giratorios agitan las dos fases líquidas inmiscibles (hidrocarburos y disolvente) en el interior de los recipientes y, por tanto, promueven una elevada velocidad de disolución de los aromáticos en la fase disolvente.

La corriente de disolvente cargada de aromáticos pasa a una torre de destilación que separa los aromáticos del disolvente. El disolvente se recircula entonces a la etapa de extracción. En la figura 1-10 la torre de destilación para separar los aromáticos del disolvente está situada detrás de los contactores de discos giratorios. Nótese el andamio alrededor de la torre, que es un signo de que la fotografía se tomó durante la construcción de la planta, y adviértase de nuevo el tamaño de los hombres en la fotografía.

Dos torres de destilación más siguen a la etapa de extracción en la figura 1-8, la primera separa el benceno y el tolueno de los xilenos y aromáticos más pesados, y la segunda separa los aromáticos más pesados de los xilenos.

En este momento se tiene una corriente de isómeros del xileno mezclados, que se enfría a continuación por debajo del punto de congelación. Los cristales resultantes corresponden al p-xileno; por tanto, la eliminación de los cristales mediante centrifugación o filtración separa el p-isómero de los o- y m-isómeros. El p-xileno se funde y se almacena como producto, mientras que el líquido que sobrenada se envía a un reactor de isomerización que produce una mezcla en equilibrio de los tres isómeros del xileno. De nuevo, hay un catalizador sólido en el reactor que ha de protegerse mediante una corriente de hidrógeno a elevada presión. La mezcla de xilenos en equilibrio se recircula al cristalizador, y de esta forma el mezclado inicial de xilenos se convierte esencialmente en producto p-xileno.

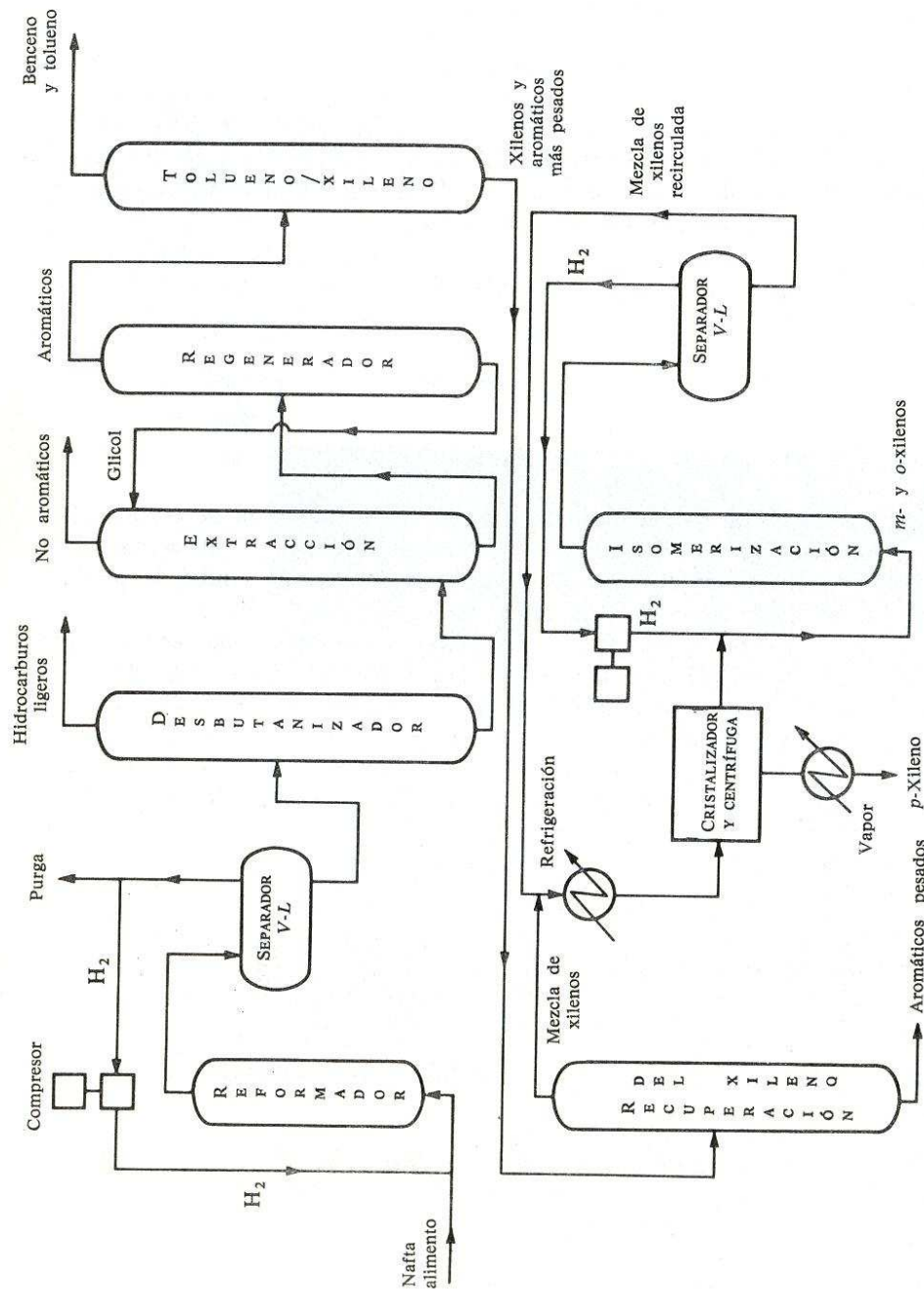


FIG. 1-8. Producción de p-xileno.

En la práctica, el proceso de producción de p-xileno mostrado en la figura 1-8 formaría parte probablemente de una instalación mucho mayor, lo más seguro de una refinería de petróleo que produce diversas corrientes de diferentes gasolinas, una de las cuales sería la principal del efluente total del "reformer". La instalación de aromáticos puede también ser más grande, incluyendo producción de benceno, tolueno, o-xileno, etc., que son compuestos petrolquímicos de gran tonelaje. Puede también existir una instalación de hidroalquilación para convertir tolueno a benceno.

Existen cuatro clases diferentes de procesos de separación en la figura 1-8:

1. *Separación vapor-líquido (recuperación de hidrógeno).* Una corriente multifase se separa en una fase vapor y otra líquida de diferente composición. En algunos casos la calefacción (evaporación) o reducción de presión (expansión) puede necesitarse para provocar la formación de vapor.

2. *Destilación (desbutanizador; regenerador; separador, tolueno / xileno, recuperación de xileno).* Es una separación

basada en diferencias en los puntos de ebullición, obtenida por repetidas etapas de vaporización y condensación.

3. *Extracción (disolución preferencial de aromáticos en glicol)*. Dos fases líquidas inmiscibles se ponen en contacto y las sustancias a separar se disuelven en diferente proporción en las diferentes fases.

4. *Cristalización (recuperación de p-xileno)*. Se forma una fase sólida por congelación parcial de un líquido, y las dos fases resultantes tienen composiciones diferentes.

## IMPORTANCIA Y VARIEDAD DE LAS SEPARACIONES

La secuencia de separación presentada en el ejemplo de manufactura del p-xileno es representativa de procesos en los que ocurren reacciones químicas. El efluente del reactor es necesariamente una mezcla de compuestos químicos: el producto deseado, subproductos, reactantes no convertidos, y posiblemente el catalizador de la reacción. Típicamente, el producto deseado debe separarse de esta mezcla en forma relativamente pura, y se deberán recuperar los reactantes no convertidos y el catalizador para su recirculación. Todos los reactantes pueden necesitar una prepurificación. Para estos objetivos se requieren algún tipo de procesos de separación. El 50 a 90 % del capital invertido corresponde al equipo de separación en procesos petroquímicos a gran escala en los que intervienen reacciones químicas.

Con frecuencia la separación puede ser la principal función de un proceso completo. Este es el caso del proceso de refinado del azúcar, y de procesos tan diversos como la deshidratación de alimentos, la separación de minerales por flotación, y la manufactura de oxígeno del aire.

La *contaminación del agua y del aire* presentan problemas de separación de enorme importancia social. En efecto, la contaminación del agua y del aire son ejemplos llamativos del punto indicado anteriormente de que los procesos que ocurren espontáneamente son procesos de mezclado. Cuando se utiliza agua para diversas finalidades, ésta capta solutos indeseables que la contaminan. Similarmente, sustancias nocivas emitidas a la atmósfera se extienden rápidamente a través de la misma y causan nieblas ("smog") y otros problemas relacionados. Un número de diferentes procesos de separación pueden utilizarse para la eliminación de contaminantes en efluentes atmosféricos y acuosos residuales. Alternativamente, puede emplearse un proceso de separación en una fase anterior, por ejemplo, la eliminación de azufre del fuel-oil antes de su combustión.

La historia del Proyecto Manhattan de la II Guerra Mundial es en su mayor parte una historia de los esfuerzos realizados para desarrollar un proceso y construir una planta para la separación del U235 fisionable del U238 más abundante (Smythe, 1945; Hewlett & Anderson, 1962). La difusión térmica, difusión gaseosa, centrifugas de gases y separación electromagnética mediante un esquema similar a la espectrometría de masas (un ingenio conocido como «calutron», según la Universidad de California) se investigaron junto con otras alternativas, siendo finalmente la difusión gaseosa el proceso de mayor éxito.

Como se indicó al principio del capítulo, un ejemplo de un problema de separación de importancia actual es la *desalinización del agua de mar* de una manera económica. Se han estudiado muchos procesos a diferentes escalas de investigación, desarrollo y producción (Spiegler, 1962). Éstos incluyen evaporación mediante calefacción, evaporación mediante reducción de la presión, congelación para formar cristales de hielo, formación de clatratos sólidos libres de sal con hidrocarburos, electrodiálisis, ósmosis inversa, precipitación del contenido de sólidos por elevación a una temperatura y presión por encima del punto crítico, extracción selectiva del agua en fenol o trietilamina, e intercambio iónico.

## CARACTERÍSTICAS DE LOS PROCESOS DE SEPARACIÓN

### AGENTE DE SEPARACIÓN

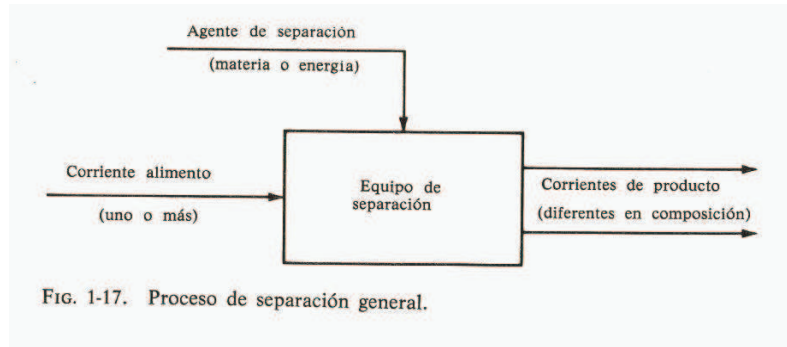
En la figura 1-17 se muestra un sencillo esquema de un proceso de separación. El alimento consiste de una corriente de materia, o de varias corrientes.

Hay como mínimo dos corrientes producto que difieren en composición; esto es consecuencia de la naturaleza fundamental de una *separación*. La separación es causada por la adición de un *agente de separación*, que toma la forma de otra corriente de materia o de energía.

En algunos casos un equipo de separación recibe un alimento consistente en más de una fase de materia y simplemente sirve para separar una fase de otra. Por ejemplo, un filtro o una centrifuga sirve para separar fases sólidas y líquidas de un alimento que puede estar en forma de un lodo. En la figura 1-8 los separadores vapor-líquido segregan el vapor del líquido. Un precipitador Cottrell lleva a cabo la eliminación de los sólidos finos o una niebla de una corriente, gaseosa por medio de un campo eléctrico impuesto. Estos procesos se denominan *procesos de separación mecánica*.

La mayoría de los procesos de separación que se tratarán en este libro implican una transferencia neta de materia entre fases o de una corriente alimento a otras de producto, es decir, está implicado algo diferente de una simple separación mecánica de fases. Con mucha frecuencia el agente de separación provoca la formación de una segunda fase de materia. Una separación tiene lugar si la fase generada tiene una composición diferente de la fase inicial (alimento). Por ejemplo,

en un proceso de *absorción* el alimento es una mezcla gaseosa y el agente de separación es un líquido añadido (materia) que disuelve preferentemente uno o más componentes del gas. Los productos son el gas agotado y el líquido conteniendo los componentes disueltos. En un proceso de *evaporación* el alimento es un líquido y el agente de separación es calor (energía) que provoca que se forme una fase vapor mediante una ebullición. Los productos son el vapor, que está enriquecido en los componentes más volátiles, y el líquido que queda. Con frecuencia se emplea un proceso rlp-separación mecánica para segregar los productos en uno de estos procesos.



Algunos procesos de separación producen corrientes de producto que son la misma fase de materia y que son miscibles uno con otro. Mientras los procesos en los que se genera una segunda fase dan normalmente una separación debido a que la composición de *equilibrio* de las dos fases es diferente, los procesos dando productos miscibles de la misma fase ponen de relieve uno o más mecanismos *cinéticos de transporte* que provocan que los productos difieran. El proceso de velocidad es normalmente una difusión bajo la influencia de un campo de concentración, diferencia de temperatura, campo eléctrico, etc. Aquellos procesos donde las fases inmiscibles tienden hacia el equilibrio una con otra se denominan *procesos de separación de equilibrio*, y los basados en diferencias en velocidades de transporte, *procesos de separación controlados por la velocidad*.<sup>1</sup>

En los últimos años se han colocado en vanguardia muchos problemas de separación difíciles, así como altamente importantes, y es fácil predecir que continuarán apareciendo problemas de separación desafiantes a una velocidad acelerada. Es posible idear una técnica de separación basada en casi cualquiera de los fenómenos conocidos de transporte físico de materia o de equilibrio; en consecuencia, existe una amplia libertad de puntos de vista disponibles para un ingeniero imaginativo.

## FACTOR DE SEPARACION

El grado de separación que puede obtenerse con cualquier proceso de separación particular se indica mediante un *factor de separación*. Puesto que el objetivo de un equipo de separación es obtener productos de composiciones diferentes, es lógico definir un factor de separación en función de las composiciones del producto:

$$\alpha_{ij}^s = \frac{x_{i1}/x_{j1}}{x_{i2}/x_{j2}} \quad (1-1)$$

El factor de separación,  $\alpha_{ij}^s$ , entre los componentes  $i$  y  $j$  es la razón de las fracciones molares de los dos componentes en el producto 1 dividido por la razón en el producto 2. El lector deberá convencerse de que el factor de separación permanecerá invariable si todas las fracciones molares se sustituyen por las fracciones másicas, caudales molares de los componentes individuales, o por caudales másicos de los mismos.

Una separación efectiva se consigue en el momento en que el factor de separación difiere significativamente de la unidad. Si  $\alpha_{ij}^s = 1$ , ninguna separación de los componentes  $i$  y  $j$  tiene lugar. Si  $\alpha_{ij}^s > 1$ , el componente  $i$  tiende a concentrarse en el producto 1 más que 10 hace el componente  $j$ , y el componente  $j$  tiende a concentrarse en el producto 2 más que 10 hace el componente  $i$ . Por otro lado, si  $\alpha_{ij}^s < 1$ , el componente  $j$  tiende a concentrarse en el producto 1 preferentemente, y el componente  $i$  tiende a concentrarse preferentemente en el producto 2. Por convención, los componentes  $i$  y  $j$  se seleccionan generalmente de modo que  $\alpha_{ij}^s$ , definido por la ecuación 1-1, sea superior a la unidad.

El factor de separación refleja las diferencias en las composiciones de equilibrio y velocidades de transporte debidas a los fenómenos físicos fundamentales que provocan la separación. Puede reflejar también la construcción y la configuración

<sup>1</sup> Los procesos de separación de equilibrio se han denominado también procesos de separación potencialmente *reversibles* y procesos de separación de *partición*, mientras que los procesos de separación controlados por la velocidad se han referido también como inherentemente *irreversibles* o como procesos de separación de *no partición*.

ración del flujo del equipo de separación. Por esta razón es conveniente definir un *factor de separación inherente*, que se definirá por  $\alpha_{ij}$ , sin supraíndice. El factor de separación inherente es el factor de separación que se obtendría bajo condiciones ideales, a saber:

1. Para los *procesos de separación de equilibrio* el factor de separación inherente corresponde a aquellas composiciones del producto que se obtendrían cuando se alcanzase el equilibrio completo entre las fases.

2. Para *procesos de separación controlados por la velocidad* el factor de separación inherente corresponde a aquellas composiciones del producto que ocurrirían en presencia de un solo mecanismo controlante de transporte físico, sin complicaciones procedentes de fenómenos de transporte competitivos, configuraciones de flujo, u otros efectos extraños.

Estas definiciones se ilustran con ejemplos en la sección siguiente.

Se vea que el factor de separación inherente  $\alpha_{ij}$  y el factor de separación real  $\alpha_{ij}^s$ , basados en las composiciones reales del producto (ecuación 1-1), pueden utilizarse para el análisis de los procesos de separación. Cuando  $\alpha_{ij}$  puede deducirse de forma relativamente fácil, la aproximación más común es analizar un proceso de separación sobre la base del factor de separación inherente  $\alpha_{ij}$ , y tener en cuenta las desviaciones de la idealidad a través de *eficacias*. Este procedimiento es ventajoso, puesto que, como se verá,  $\alpha_{ij}$  es frecuentemente *insensible* a los cambios en la composición de la mezcla, temperatura y presión. En los capítulos 3 y 12 se desarrollarán el concepto y uso de las eficacias.

Por otro lado, existen situaciones donde los fenómenos físicos que gobiernan los procesos de separación son tan complejos o poco conocidos que no puede definirse un factor de separación inherente. En estos casos se debe trabajar necesariamente con  $\alpha_{ij}^s$  deducido empíricamente de los datos experimentales. Por ejemplo, ésta es la situación para separaciones mediante electrólisis y flotación.

La cantidad  $\alpha_{ij}^s$  puede estar más próxima o más distante de la unidad que  $\alpha_{ij}$ , pero si  $\alpha_{ij}$  es la unidad, entonces es imperativo que  $\alpha_{ij}^s$  sea la unidad, no importa cuál sea la configuración del flujo u otros efectos añadidos. Dicho de otra forma, ninguna configuración de flujo puede proporcionar una separación si no están presentes los fenómenos físicos fundamentales necesarios para causar la separación.

## FACTORES DE SEPARACIÓN INHERENTES: PROCESOS DE EQUILIBRIO

Para los procesos de separación basados en el equilibrio de fases inmiscibles es útil definir la cantidad

$$K_i = \frac{x_{i1}}{x_{i2}} \quad \text{en el equilibrio} \quad (1-2)$$

$K_i$  se denomina *razón de equilibrio* para el componente  $i$ , y es la razón de la fracción molar de  $i$  en la fase 1 a la fracción molar de  $i$  en la fase 2 en el *equilibrio*. El factor de separación inherente viene dado entonces por la ecuación 1-1 como

$$\alpha_{ij} = \frac{x_{i1}/x_{j1}}{x_{i2}/x_{j2}} = \frac{K_i}{K_j} \quad (1-3)$$

## SISTEMAS VAPOR-LIQUIDO

Para los procesos basados en el equilibrio entre las fases gaseosa y líquida  $\alpha_{ij}$ ,  $K_i$  y  $K_j$  pueden relacionarse a las presiones de vapor y coeficientes de actividad. Si los componentes de la mezcla obedecen las leyes de Raoult y de Dalton,

$$p_i = P y_i = P_i^o x_i \quad (1-4)$$

donde  $y_i$  y  $x_i$  son las fracciones molares de  $i$  en las fases gaseosa y líquida, respectivamente,  $P$  es la presión total,  $p_i$  es la presión parcial de  $i$  en el gas, y  $P_i^o$  es la presión de vapor del líquido puro  $i$ . En este caso,

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^o}{P} \quad (1-5)$$

y

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^o}{P_j^o}$$

(1-6)

El factor de separación inherente  $\alpha_{ij}$  en un sistema vapor-líquido se denomina comúnmente *volatilidad relativa*. Las razones para este nombre son evidentes en la ecuación 1-6, donde, para un sistema ideal,  $\alpha_{ij}$  es simplemente la razón de las presiones de vapor de  $i$  y  $j$ .

De la ecuación 1-5 es evidente que  $(K_iP)$  debe ser independiente del nivel de presión. Esto es verdad a presiones suficientemente bajas para que pueda mantenerse la hipótesis de gas perfecto y que la corrección de presión de vapor de Poynting sea insignificante. Cuando  $(K_iP)$  y  $(K_jP)$  son independientes de la presión,  $\alpha_{ij}$  será necesariamente independiente de la presión. Las presiones de vapor de  $i$  y  $j$  dependen de la temperatura; por tanto,  $K_i$  y  $K_j$  son funciones de la temperatura. Puesto que  $\alpha_{ij}$  es proporcional a la razón de las presiones de vapor, y puesto que las presiones de vapor aumentan cuando la temperatura aumenta,  $\alpha_{ij}$  será menos sensible a la temperatura que lo son  $K_i$  y  $K_j$ . En intervalos pequeños de temperatura  $\alpha_{ij}$  puede tomarse con frecuencia constante. Es importante también advertir en la ecuación 1-6 que en el caso de que se cumplan las leyes de Raoult y Dalton  $\alpha_{ij}$  no es función de la composición del líquido o del vapor. Por consiguiente, para esta situación,  $\alpha_{ij}$  es independiente de la presión y de la composición, y es insensible a la temperatura.

La mayoría de las soluciones encontradas en los procesos de separación vapor-líquido son *no ideales*, es decir, no obedecen la ley de Raoult. En estos casos la ecuación 1-4 se modifica normalmente incluyendo un coeficiente de actividad de la fase líquida y,

$$p_i = Py_i = \gamma_i P_i^o x_i \quad (1-7)$$

## SISTEMAS BINARIOS

En una mezcla binaria conteniendo sólo  $i$  y  $j$ , haciendo las sustituciones  $y_j = 1 - y_i$  y  $x_j = 1 - x_i$  en la definición de  $\alpha_{ij}$ , se obtiene:

$$\alpha_{ij}^S = \frac{y_i(1 - x_i)}{x_i(1 - y_i)} \quad (1-10)$$

que puede reajustarse como sigue:

$$y_i = \frac{\alpha_{ij}^S x_i}{1 + (\alpha_{ij}^S - 1) x_i} \quad (1-11)$$

La ecuación 1-11 relaciona  $y_i$  con  $\alpha_{ij}$ , y  $x_i$  en un sistema vapor-líquido binario. Si las fases líquido y vapor en un sistema vapor-líquido binario están en equilibrio, se puede sustituir  $\alpha_{ij}^S$  por  $\alpha_{ij}$ , en la ecuación 1-11.

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{1 + (\alpha_{ij} - 1) x_i} \quad (1-12)$$

El sistema benceno-tolueno cumple con bastante aproximación la ley de Raoult. Las presiones de vapor de benceno y tolueno a 250 °F son 3,0 y 1,33 atm, respectivamente. Por tanto, a 250°F,

$$\alpha_{BT} = \frac{3,0 \text{ atm}}{1,33 \text{ atm}} = 2.25$$

Sustituyendo este valor de  $\alpha_{ij}$  en la ecuación 1-12 se obtiene:

$$y_B = \frac{2,25x_B}{1 + 1,25x_B} \quad (1-13)$$

La ecuación 1-13 proporciona una relación entre todas las composiciones posibles del producto en equilibrio a 250°F. La figura 1-18 muestra la ecuación 1-13 en forma gráfica. Dos hechos son característicos de estas representaciones para  $\alpha$  constante: (1) La curva corta la línea  $y = x$  sólo para  $x = y = 0$  y  $x = y = 1$ , y (2) la curva es simétrica con respecto a la línea  $y = 1 - x$ .

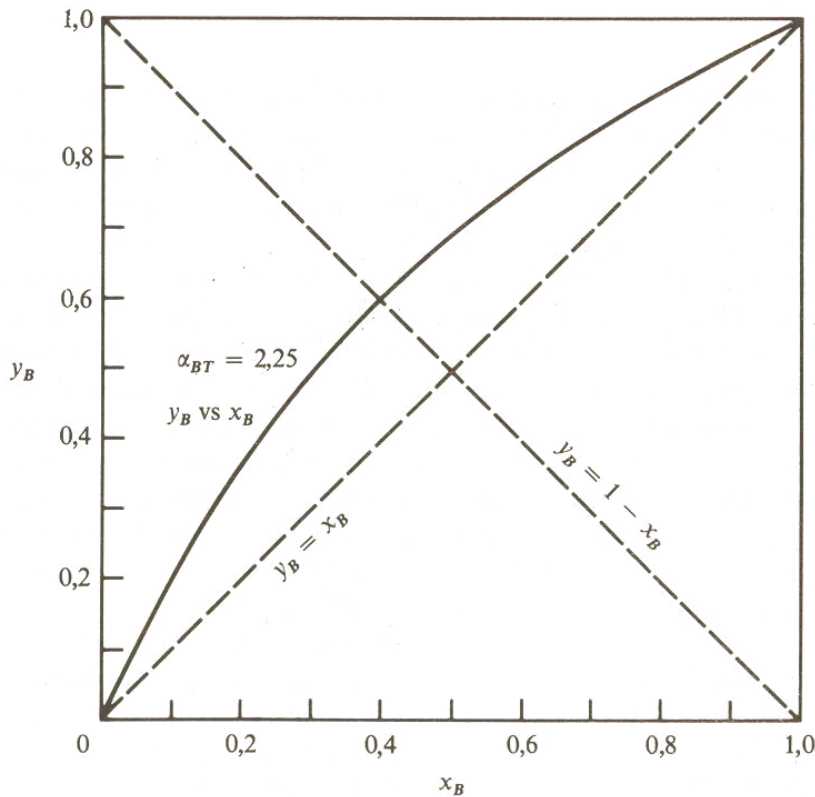


FIG. 1-18. Composiciones del vapor y del líquido para un caso de  $\alpha_{ij}$  constante, correspondiente al sistema benceno-tolueno a 250 °F.

En la figura 1-18 la temperatura se mantiene constante para todos los valores de  $y_B$  y  $x_B$ , pero la presión necesariamente varía a medida que  $x_B$  o  $y_B$  cambia. En la mayoría de los libros de texto de termodinámica y química física se desarrolla la *regla de las fases de Gibbs*, que establece que

$$P + F = C + 2$$

Donde  $P$  = número de fases presentes

$C$  = número de componentes

$F$  = número de *variables independientemente especificables*

Para el equilibrio entre las fases vapor y líquido en un sistema binario  $P = 2$  y  $C = 2$ , por tanto  $F = 2$ . Si se especifica la composición de una fase, se consume una de las variables independientes, ya que en un sistema binario fijando  $x_i$  para un componente queda fijada la fracción molar del otro componente a  $1 - x_i$ . Si se fija la temperatura, como en la figura 1-18, entonces queda fijada la segunda variable independiente y todas las demás variables son dependientes de estas dos. En la figura 1-18 la presión total varía monótonamente desde 1,33 atm. (presión de vapor del tolueno) para  $x_B = 0$  hasta 3,0 atm (presión de vapor del benceno) para  $x_B = 1$ .

En el análisis de los problemas de separación con frecuencia es más realista fijar la presión total como una variable especificada que la temperatura. Si se especifican la presión y  $x_i$  (dos variables independientes) en un sistema binario de equilibrio vapor-líquido, se puede entonces, de acuerdo con la regla de las fases, deducir la temperatura e  $y_i$ . La figura 1-19 es una representación de la temperatura de equilibrio frente a  $x_B$  para el sistema benceno-tolueno a una presión total constante de 2,0 atm; también está representada  $y_B$  frente a  $T$  o  $x_B$ . Un gráfico de  $y_B$  frente a  $x_B$  puede prepararse leyendo los valores de  $y_B$  y  $x_B$ , que corresponden a una  $T$  dada (línea de trazos en la figura 1-19). Este gráfico  $y$ - $x$  será diferente del



de la figura 1-18, puesto que la razón de presiones de vapor, y por *tanto*  $\alpha_{BT}$  cambia al cambiar la temperatura. Sin embargo, la diferencia será pequeña, ya que  $\alpha_{BT}$  varía sólo un 14 % cuando  $T$  cambia de 221 a 278°P.

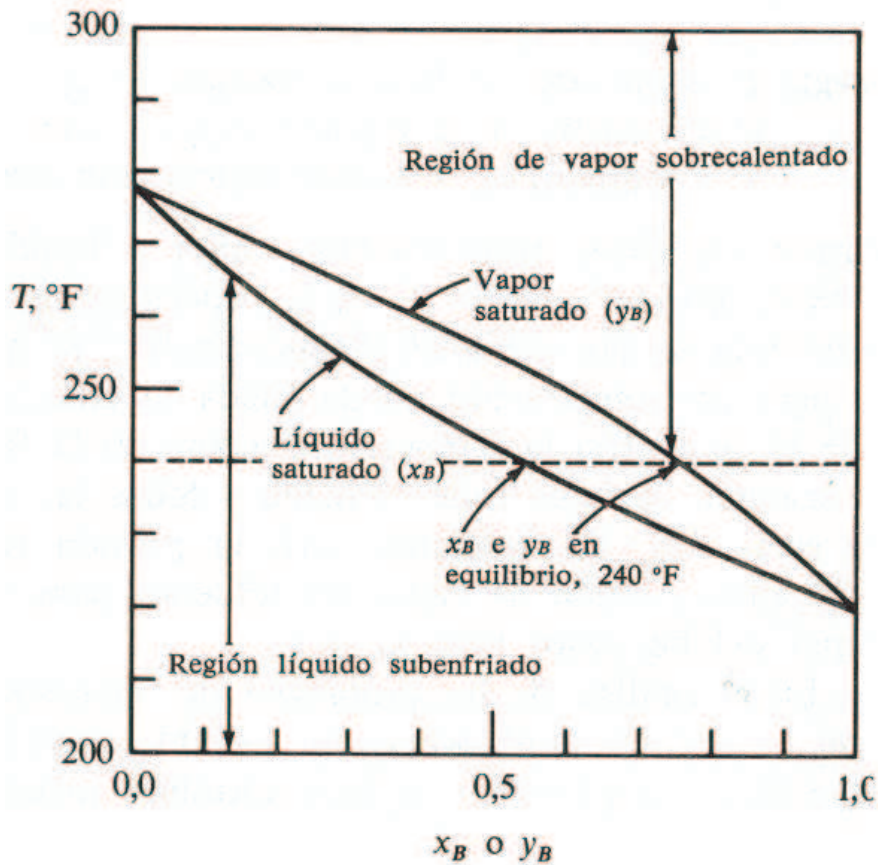


Fig. 1.19 Temperatura frente a composición para el equilibrio líquido-vapor a 2 atm para el sistema Benceno-Tolueno.

La región por encima de la curva de vapor saturado (es decir, vapor en equilibrio con el líquido) en la figura 1-19 corresponde a la presencia de vapor sobrecalentado sin líquido capaz de coexistir en equilibrio. La región por debajo de la curva de líquido saturado corresponde a líquido subenfriado sin vapor capaz de coexistir en equilibrio. La región entre las curvas de vapor y líquido saturados corresponde a una mezcla de dos fases.

El comportamiento típicos de  $\alpha_{ij}$  e  $y_i$  frente a  $x_i$  para sistemas binarios vapor-líquido presenta desviaciones positivas y negativas de la idealidad. Las tendencias características de  $\alpha_{ij}$  frente a  $x_i$  para desviaciones positivas y negativas vienen del hecho de que  $\gamma_i$  difiere más de la unidad a  $x_i$  *bajos*, mientras  $\gamma_j$  difiere más de la unidad a  $x_i$  *altos*. Puesto que  $\gamma_i / \gamma_j$  en un sistema positivo es, por tanto, mayor para  $x_i$  *bajos*,  $\alpha_{ij}$  para un sistema positivo es más elevado para  $x_i$  *bajos*. Para un sistema negativo los razonamientos son opuestos.

Los sistemas donde existen grandes desviaciones de la idealidad y/o puntos de ebullición próximos de los componentes puros implicados producen con frecuencia *azeótropos*, donde la curva de  $y_i$  frente a  $x_i$  cruza la línea  $y_i = x_i$ . Para la composición azeotrópica  $y_i = x_i$ , por tanto,  $\alpha_{ij} = 1,0$  Y la separación no es posible. Un azeótropo se presenta en el sistema cloroformo-acetona.

## FUENTES BIBLIOGRAFICAS DE DATOS DE EQUILIBRIO<sup>2</sup>

Existen varias recopilaciones disponibles de datos de equilibrio vapor-líquido (Chu et al., 1950, 1956; Hala et al., 1967; Perry et al., 1963; Pierotti et al., 1959; Timmermans, 1959-1960). Razones de equilibrio en sistemas hidrocarbonados pueden obtenerse de consideraciones de presiones de convergencia (N.G.S.P.A., 1957), o pueden predecirse a

<sup>2</sup> Otra fuente de información importante es el libro de Propiedades de líquidos y gases de Prausnitz et al.

partir de parámetros de solubilidad y otros parámetros más fundamentales (Chao & Seader, 1961). Prausnitz y colaboradores han extendido la última aproximación a sistemas no hidrocarbonados (1966) de forma que se puede utilizar realmente un computador. Prausnitz y Chueh (1968) presentan métodos para correlacionar y predecir equilibrios líquido-vapor en sistemas a alta presión, de nuevo en una forma adecuada para su ejecución en un computador.

Datos de equilibrio líquido-líquido han sido recopilados e interpretados por Francis (1963) y en el «Perry's Handbook» (1963). Solubilidades de gases en líquidos se han recogido en diversos sitios (Himmelblau & Arends, 1959; Perry et al., 1963; Seidell & Linke, 1958; Stephen & Stephen, 1964; Timmermans, 1959-1960). Muchos libros de procesos de separación individuales proporcionan también datos básicos de equilibrio para un número de sistemas. Muchas de las referencias citadas en la tabla 1-2 pueden consultarse a este respecto.

La fuente última de datos de equilibrio es la experimentación. Se han hecho muchos progresos en el uso de las interpretaciones teóricas y modelos para extender los resultados a diferentes condiciones de temperatura y presión e incluso a diferentes sistemas de componentes. Sin embargo, como regla general, es todavía deseable buscar los resultados mediante medidas experimentales de confianza con objeto de predecir las composiciones de equilibrio con precisión.

Referencias para fuentes de datos de equilibrio pertinentes para varios procesos de separación diferentes pueden encontrarse en las series de revisiones anuales publicadas por *Industrial and Engineering Chemistry*. Revisiones de interés a este respecto son las tituladas «Crystallization» (Cristalización), «Liquid Liquid Extraction» (Extracción líquido-líquido), «Ion Exchange» (Intercambio iónico), «Distillation» (Destilación) y «Thermodynamics» (Termodinámica). Datos de equilibrio para cualquier sistema particular pueden encontrarse con frecuencia investigando los índices del *Chemical Abstracts* bajo el nombre del sistema.

## **FACTORES DE SEPARACIÓN INHERENTES: PROCESOS CONTROLADOS POR LA VELOCIDAD**

### **SEPARACIONES CROMATOGRÁFICAS**

En la cromatografía se aprovecha la diferencia en la velocidad de los componentes de una mezcla para pasar a través de un medio estacionario, comúnmente una columna porosa.

### **OSMOSIS INVERSA**

En la producción de agua dulce a partir de agua salada, se utiliza la ósmosis inversa haciendo fluir selectivamente el agua a través de una membrana de polímero. El proceso natural provocaría un flujo de agua en la dirección contraria, de una solución de menor concentración a la de mayor, debido a la diferencia de presión osmótica entre las soluciones. Para lograr el proceso contrario, se debe vencer esta presión, aplicando del lado de la solución salina una presión de 25 atm, para hacer que el agua fluya en la membrana en la dirección del agua pura.

### **DIFUSIÓN GASEOSA**

La teoría del transporte molecular de gases está suficientemente bien desarrollada que hace posible efectuar estimaciones razonables del factor de separación inherente para aquellos procesos de separación basados en velocidades diferentes del transporte molecular en fase gaseosa. Considérese un proceso sencillo de *difusión gaseosa* como el mostrado en la figura 1-29. La mezcla gaseosa a separar está localizada en un lado (el izquierdo) de una *barrera* porosa, por ejemplo, una pieza de metal sinterizado conteniendo espacios huecos entre las partículas metálicas. Se mantiene un gradiente de presión a través de la barrera, con la presión en el lado del alimento (izquierdo) mucho mayor que en el lado del producto (derecho). Este gradiente de presión causa un flujo de moléculas de izquierda a derecha a través de la barrera de la mezcla gaseosa a separar.

Si la barrera tiene poros suficientemente pequeños, y si la presión del gas es suficientemente baja, la trayectoria libre media de las moléculas gaseosas será grande comparada con las dimensiones del poro. Por tanto, el flujo molecular tendrá lugar por el mecanismo de flujo Knudsen.