TEMA 3. OPERACIONES DE DESTILACIÓN ASISTIDA

Como paso previo al diseño propiamente dicho de una columna de rectificación, debe establecerse cuáles son los posibles productos en que puede desdoblarse el alimento. Los más recientes análisis matemáticos y geométricos de la destilación azeotrópica se basan en el uso de los denominados mapas de curvas de residuo y mapas de curvas de destilación. Éstos se han utilizado para localizar las distintas regiones de destilación, que a su vez permiten obtener las regiones en que se encuentran los posibles productos que pueden obtenerse a partir de una determinada mezcla.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la rectificación se aborda de forma diferente dependiendo del número de componentes del sistema que se pretende separar. Así, se pueden considerar tres casos distintos dependiendo de que se trate de mezclas binarias, ternarias o multicomponentes. El caso de las mezclas binarias es relativamente sencillo, es muy conocido, y está ampliamente explicado en los libros de texto. Se dispone de métodos de diseño que, mediante cálculos iterativos, pueden utilizarse para la simulación de la operación, y que pueden aplicarse de forma gráfica (*McCabe-Thiele* y *Ponchon-Savarit*) o analítica (*Sorel-Lewis* y *Sorel*).

El caso de las mezclas ternarias es algo más complicado. Aunque aún pueden aplicarse métodos gráficos, éstos son menos evidentes ya que los datos de equilibrio no se pueden representar en un plano, como en el caso de las mezclas binarias, sino que requieren representaciones tridimensionales y hay que trabajar mediante distintos tipos de proyecciones. Aunque se han desarrollado métodos de cálculo que permiten resolver estos problemas desde un planteamiento similar al que se utiliza en el caso de mezclas binarias, no están muy extendidos y no se suelen encontrar en los libros de texto o manuales generales. Por tanto, normalmente, el tratamiento algebraico del problema de separación de mezclas ternarias se aborda como en el caso general de mezclas multicomponentes que, evidentemente, no puede resolverse gráficamente de forma rigurosa y requiere métodos de cálculo cuya aplicación es tan larga y tediosa que hace imprescindible el uso de ordenadores. Desde la aparición en los años 30 de los primeros métodos para mezclas multicomponentes (*Lewis-Matheson* y *Thiele-Geddes*), hasta nuestros días, se ha avanzado mucho y existen numerosos métodos que permiten simular de forma rigurosa columnas de rectificación multicomponente. Estos métodos se encuentran bien explicados en numerosos libros de texto y forman parte del software habitual de distintos simuladores comerciales.

La evolución de estos métodos ha venido impulsada por la necesidad de desarrollo de algoritmos de cálculo que mejorasen su rapidez y, sobre todo, que superasen las dificultades de convergencia que presentan. Este tipo de dificultades conduce a que, en ocasiones, no se pueda encontrar la solución a menos que se disponga de una buena estimación inicial de las variables del sistema.

Un problema que, si bien se conoce desde hace tiempo, ha recibido reciente interés, es el de la "destilación asistida" (*enhanced distillation*). Bajo esta denominación se agrupan operaciones como:

- Destilación azeotrópica
- Destilación extractiva
- Destilación con sal
- Destilación reactiva

en las que se añade un agente separador a una mezcla binaria con el fin de conseguir una separación de los componentes del sistema que no sería posible por rectificación normal, entendiendo como tal que se pretende indicar que se trata de "destilación no ayudada", es decir de una operación como la que se llevaría a cabo en una columna convencional. . En este caso, evidentemente, el problema a resolver es el de una mezcla ternaria en la que la elevada no idealidad del sistema considerado agrava la dificultad de alcanzar la convergencia en los métodos de cálculo y hace imprescindible el planteamiento de estrategias previas a la resolución del problema que permitan determinar de forma precisa qué separación es posible realizar, o lo que es lo mismo, qué productos es posible obtener.

El problema al que se acaba de hacer referencia tendría su análogo en una mezcla binaria, como la que se muestra en la Figura 3.1, que presenta un azeótropo de punto de ebullición mínimo. Evidentemente, una mezcla de composición z podría separarse en cualquier destilado comprendido entre z y x_{az}, quedando la composición del residuo correspondiente entre 0 y z. Sin embargo, si se especifica como separación deseada un destilado de composición superior a x_{az} el problema no se podrá resolver. En el caso de una mezcla binaria, la información acerca de las separaciones viables se puede obtener a partir de los datos de punto de ebullición de los componentes puros y del azeótropo y de la composición del mismo. Sin embargo, en la destilación ternaria, la determinación de qué productos se puede obtener como destilado y residuo no es tan trivial, aunque la información necesaria es la misma y las composiciones que se obtienen dependen de la posición del alimento en el diagrama triangular de composiciones. En el caso en que existan azeótropos, los perfiles de composición en una columna de destilación ternaria no pueden extenderse por cualquier zona del diagrama debido a la existencia de unas fronteras internas (**fronteras de destilación**) que dividen el triángulo de composiciones en diferentes **regiones de destilación**. Sin un

conocimiento previo de estas fronteras se hace imposible discutir el problema de la separación por destilación de una mezcla ternaria.

En este tema se pretende abordar el estudio de la identificación de las regiones de productos posibles para la separación por destilación de mezclas ternarias. Esta información será de gran utilidad ya que dará solución a dos problemas:

a) En el caso de la separación de una mezcla ternaria mediante rectificación normal proporcionará información suficiente para realizar estimaciones iniciales que faciliten la convergencia de los métodos de cálculo disponibles.

b) En el caso de la destilación asistida proporcionará las bases para el diseño de síntesis de columnas, para la selección de la secuencia óptima, y para la detección de secuencias de columnas que son inviables.

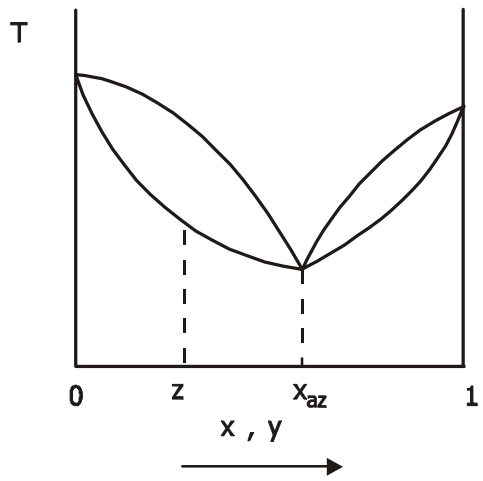


Figura 3.1. Diagrama temperatura-composición para una mezcla binaria de A y B que presenta un azeótropo de punto de ebullición mínimo.

Con este fin, se desarrollarán los siguientes conceptos:

- **Curva de residuo**: es el lugar geométrico de las composiciones del líquido remanente en el calderín en una destilación simple abierta diferencial. Es decir, representa la evolución de la composición del residuo en una destilación de este tipo, representada sobre el diagrama ternario de composición.
- **Línea de destilación**: es la representación gráfica sobre el diagrama ternario de composición del perfil de composición de una columna de platos operando a reflujo total.
- **Región de destilación**: es una región del diagrama ternario de composición tal que todas las curvas de residuo que contiene parten del mismo punto (representativo de un componente puro o de un azeótropo de punto de ebullición mínimo local) y terminan en el mismo punto común (de punto de ebullición máximo).

- **Fronteras de destilación**: son las líneas que separan las distintas regiones de destilación de un diagrama ternario.

2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

Las operaciones de destilación azeotrópica presentan un comportamiento complejo y al mismo tiempo interesante, difícil de calcular o simular. Su estudio debe hacerse a la vista de las regiones de destilación y de las fronteras que las separan, que surgen como consecuencia de la estructura de los mapas de curvas de residuo y de líneas de destilación. Éstos se utilizan como una representación gráfica del equilibrio líquido-vapor en sistemas ternarios.

La relación entre los diagramas de equilibrio de las mezclas ternarias y los procesos de destilación se estableció a principios del siglo XX. En los trabajos de *Scheinemakers* (1901) y *Ostwald* (1896-1902) sobre las curvas de residuo, líneas de destilación y fronteras de destilación, se destaca la importancia de la topología de las superficies de líquido saturado en los diagramas temperatura-composición y su influencia sobre la forma que adoptan las curvas que describen la composición del residuo de una destilación simple. En estos trabajos se establece la creencia, que se ha mantenido durante muchos años, de que estas fronteras coinciden con la proyección de las crestas y los valles de la superficie de líquido saturado (líquido a su temperatura de burbuja) sobre el triángulo de composición de la base de los diagramas temperatura-composición.

A raíz de estos trabajos, durante mucho tiempo se pensó que las curvas de residuo (y por tanto las fronteras de destilación), no podían atravesar las crestas y los valles de la superficie de líquido saturado. Sin embargo, en 1945 se plantea la primera contradicción con este esquema, postulada por *Ewell* y *Welch* a partir de datos experimentales. Los conceptos de región de destilación (y por tanto de fronteras de destilación) tal y como se utilizan en la actualidad, aparecen ya recogidos en el libro "Destilación y Rectificación" de *E. Kirschbaum,* editado en 1948 y traducido al castellano en 1954.

En 1963, *Swietoslawski* presenta un resumen de las investigaciones realizadas hasta el momento acerca de la relación entre la destilación azeotrópica y la forma de las superficies de líquido saturado, y establece claramente que los valles y crestas de dicha superficie no coinciden exactamente con las fronteras de destilación. En esta época, diversos científicos analizan la trayectoria de los perfiles de composición en columnas de rectificación multicomponente, en las proximidades de los azeótropos y de los compuestos puros. Siguiendo esta línea, en 1977, M*atsuyana y Nishimura* desarrollan y aplican análisis de este tipo a la separación de mezclas homogéneas multicomponentes, pero son fundamentalmente *Doherty* y colaboradores quienes, en sus trabajos pioneros en

el área de la destilación azeotrópica han propuesto, desde 1978, una serie de nuevos conceptos, diseñando algoritmos y analizando el comportamiento del proceso bajo distintas condiciones de operación. En estos trabajos se ha establecido de forma clara y rotunda la necesidad de utilizar diagramas ternarios para el diseño de operaciones de destilación azeotrópica y se han redefinido los conceptos de fronteras de destilación y curvas de residuo.

Posteriormente (1984), *Van Dongen* y *Doherty* recogen los argumentos correctos de los artículos precedentes para llegar a la conclusión definitiva de que los valles y las crestas no han de coincidir necesariamente con las fronteras de destilación simple. Otros investigadores también han presentado resultados que han contribuido a un mejor conocimiento de las operaciones de destilación azeotrópica.

Después de que durante algunos años se haya centrado el objetivo de las investigaciones en esclarecer las cuestiones pendientes acerca de las características de los mapas de curvas de residuo, la naturaleza exacta de las fronteras de destilación y su relación con los procesos de destilación, en la actualidad, la mayor parte de los trabajos que aparecen publicados relacionados con estos temas se centran en el estudio de la existencia de múltiples estados estacionarios y en el diseño de síntesis de columnas. No obstante, y a pesar de los avances de los últimos años en las técnicas y métodos de resolución, todavía quedan por resolver algunas cuestiones relativas a la consistencia y fiabilidad de los métodos y algoritmos existentes, la fiabilidad de la predicción del equilibrio entre fases, la existencia de multiplicidad y la determinación de qué es exactamente una verdadera frontera de destilación.

3. ASPECTOS GEOMÉTRICOS DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR Y LÍQUIDO-LÍQUIDO-VAPOR

3.1. Superficies de equilibrio

El conocimiento de la estructura y propiedades de los diagramas de equilibrio líquido-vapor (L-V) y líquido-líquido-vapor (L-L-V) en sistemas ternarios es indispensable para el estudio de los procesos de destilación y particularmente de la destilación azeotrópica homogénea y heterogénea. Como se indica en la sección precedente, numerosos autores han estudiado los mapas de líneas de destilación con el fin de determinar separaciones viables por destilación. Estos mapas, así como las fronteras de destilación, pueden entenderse con más facilidad si se conoce la forma cualitativa del diagrama tridimensional temperatura-composición. Por otro lado, el conocimiento a priori de dichos diagramas constituye una herramienta de gran utilidad a la hora de planificar el estudio experimental del equilibrio L-L-V.

En la bibliografía se encuentran pocos datos experimentales de equilibrio L-L-V. Esta carencia es especialmente importante si se considera que los cálculos de equilibrio que se aplican en la simulación o el diseño de operaciones de separación utilizan modelos termodinámicos con parámetros binarios obtenidos a partir de estos datos experimentales. Por tanto, si se dispone sólo de datos de equilibrio en una zona restringida del diagrama de equilibrio, los parámetros que se obtengan sólo serán totalmente fiables para realizar predicciones del equilibrio en dicha zona restringida, y las extrapolaciones deben hacerse con precaución. La situación puede mejorar si se planifican meticulosamente los experimentos con el fin de obtener datos de equilibrio distribuidos de forma homogénea en todo el intervalo de composición. Esta planificación requiere, obviamente, considerar la forma cualitativa de los diagramas de equilibrio y obtener datos en todas las regiones posibles.

En la Figura 3.2 se muestra el diagrama de equilibrio L-L-V para un sistema ternario con dos componentes parcialmente miscibles (1 y 2) que presenta un azeótropo binario heterogéneo (BA_{12}). Este diagrama, que se muestra completo en la Figura 3.2, se ha separado en las diferentes regiones que lo conforman en la Figura 3.3. El análisis de las Figuras 3.2 y 3.3 debe hacerse de forma análoga a cómo se haría para la Figura 3.1, correspondiente a una mezcla binaria, y proporciona la siguiente información acerca del equilibrio L-L-V:

- Existen dos regiones de líquido subenfriado, una que contiene a las mezclas homogéneas, y otra que contiene a las heterogéneas. En la Figura 3.3 se puede ver el desglose de la región de dos líquidos parcialmente miscibles (L-L), limitada por la superficie de solubilidad y, en su parte superior, por la superficie de líquido heterogéneo a su temperatura de burbuja. Los cortes isotermos (planos horizontales) en esta región proporcionarían las conocidas curvas binodales para el sistema ternario a distintas temperaturas.

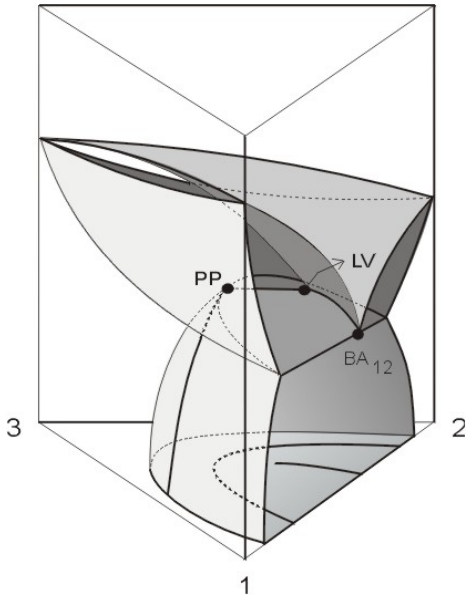


Figura 3.2. Diagrama temperatura-composición para un sistema ternario con un azeótropo heterogéneo binario.

- La zona de equilibrio L-L-V está definida por los triángulos de reparto que unen la composición de las dos fases líquidas (que se encuentran sobre la curva que limita la superficie de líquido heterogéneo a su temperatura de burbuja) con el vapor saturado en equilibrio con ellas. Estos triángulos son, evidentemente, horizontales.

- Los vapores saturados que están en equilibrio con mezclas líquidas heterogéneas describen la denominada **línea de vapor**, que en la Figura 3.2 se extiende desde BA_{12} hasta LV y que discurre sobre la superficie de vapor saturado.

- Los triángulos de reparto que definen la región L-L-V se transforman en una recta de reparto que une las composiciones del punto de pliegue, PP, con el último punto de la línea de vapor, LV.

- La región de equilibrio L-V está delimitada por las superficies de líquido (homogéneo) saturado, de vapor saturado y por la superficie superior de la región L-L-V.

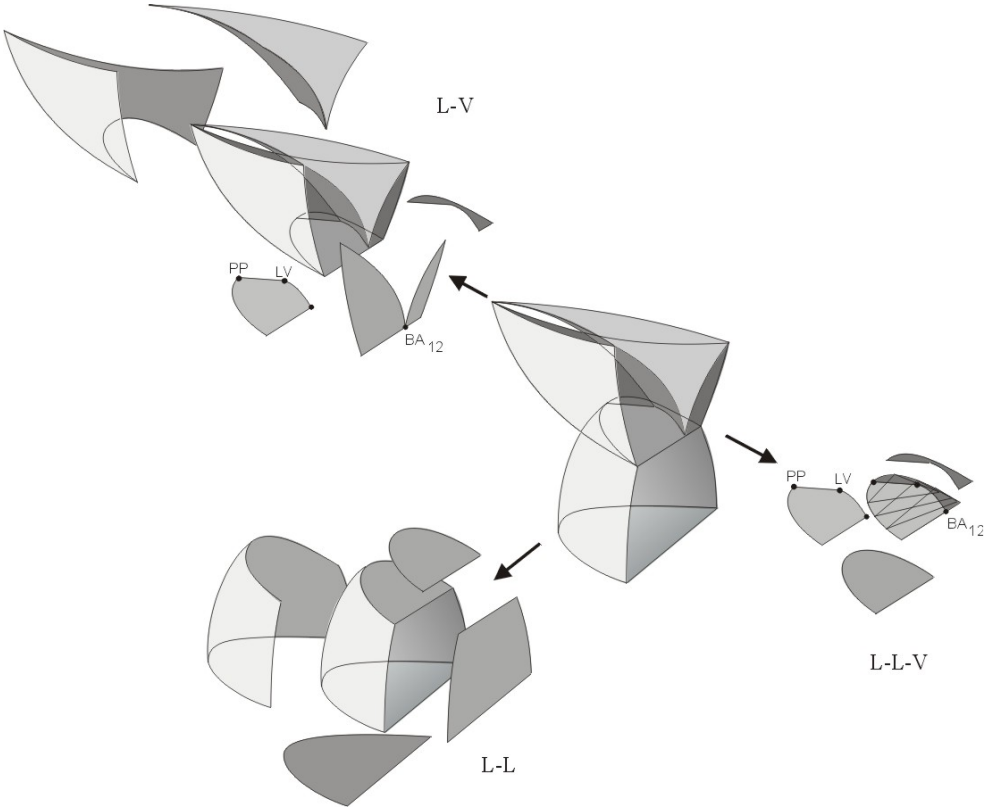


Figura 3.3. Diferentes zonas y regiones del diagrama de equilibrio de la Figura 2.

En la Figura 3.2 se muestra además una línea que une los puntos de pliegue a cada temperatura (curva que parte del punto PP) así como la proyección sobre la base del diagrama de la curva envolvente de las rectas de reparto de dos líquidos a su temperatura de burbuja y de la línea de vapor.

Dos aspectos importantes a tener en cuenta son:

1) La curva envolvente de las rectas de reparto de dos líquidos a su temperatura de ebullición no es una curva de solubilidad similar a las que se utilizan en el estudio del equilibrio L-L, ya que los puntos que la definen se encuentran a distintas temperaturas (es una curva de solubilidad a presión constante).

2) Evidentemente, aunque no es el caso que muestra la Figura 3.2, la proyección de la línea de vapor puede quedar parcialmente fuera de la región de dos líquidos inmiscibles tal y como se muestra en la Figura 3.4.

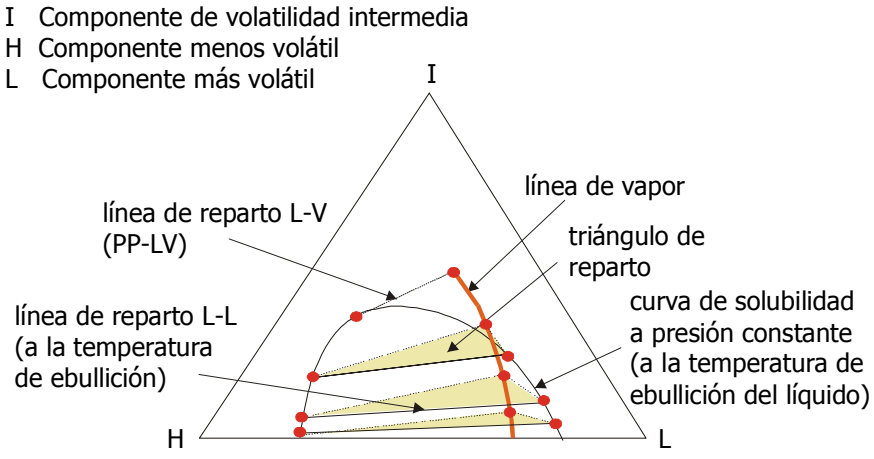


Figura 3.4. Proyección sobre el diagrama ternario de composición de algunas características del equilibrio L-L-V para un sistema similar al mostrado en la figura 2.

Las características del diagrama de las Figuras 3.2 y 3.3 quedan mucho más claras si se considera que:

- La cara del prisma correspondiente al par binario 1-2 es un diagrama binario, análogo al que el que muestra la Figura 3.1.
- La base del prisma (así como todos los cortes horizontales a temperaturas inferiores a la temperatura de burbuja del azeótropo binario) proporciona un diagrama de equilibrio L-L de una mezcla ternaria.
- La Figura 3.2 se obtiene mediante la extensión tridimensional de ambos diagramas, ampliamente conocidos.

En el caso en que la mezcla ternaria presente un azeótropo ternario, es evidente que la superficie de vapor saturado deberá "tocar" a la superficie de líquido saturado en el punto correspondiente a la composición del azeótropo ternario. Si éste es homogéneo, el contacto se producirá con la superficie de líquido (homogéneo) saturado, mientras que si el azeótropo es heterogéneo, el contacto se producirá entre la línea de vapor y la superficie de dos líquidos inmiscibles a su temperatura de burbuja. En este último caso, la región de L-L-V presentará la siguiente evolución: comenzará por la recta de reparto correspondiente al sistema binario; al penetrar en el interior del prisma temperatura-composición, quedará definida por los triángulos de reparto, cuya área pasará por un máximo para luego disminuir hasta convertirse en una recta en el azeótropo ternario, a partir del cual vuelve a aumentar, para terminar en la recta de reparto que une el punto de pliegue con el último punto de la línea de vapor.

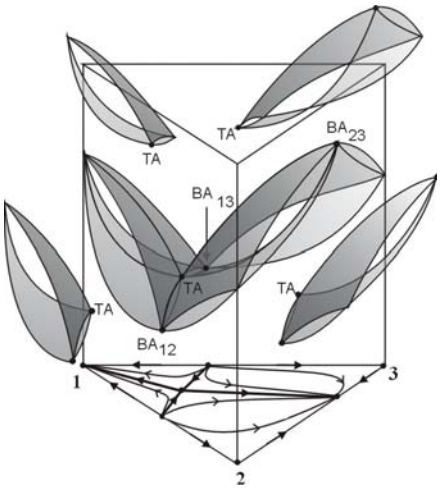
La forma que presentan los diagramas de equilibrio L-V o L-L-V puede ser muy variada y depende de las características del equilibrio en los tres sistemas binarios así como de la existencia y la naturaleza de los azeótropos ternarios. En la Figura 3.5 se muestra el diagrama de equilibrio L-V para tres sistemas ternarios con diferentes características. En la base del prisma se ha representado además, de forma cualitativa, el mapa de curvas de residuo (cuyas características se exponen más adelante).

A la vista de la Figura 3.5, no es de extrañar que en los primeros trabajos que se realizaron dentro del campo de la destilación azeotrópica, se creyera que las fronteras de destilación (en negrita) coincidieran con la proyección de los valles y las crestas en la superficie de líquido saturado en el diagrama ternario de composición. Sin embargo, y a pesar de esta aparentemente evidente relación entre ambas, no hay que olvidar que mediante los mapas de curvas de residuo se pretende describir o caracterizar el equilibrio L-V o L-L-V y, obviamente, esto no puede hacerse a la vista únicamente de la superficie de líquido saturado (T-x) sino que hay que tener en cuenta también la superficie de vapor saturado (T-y).

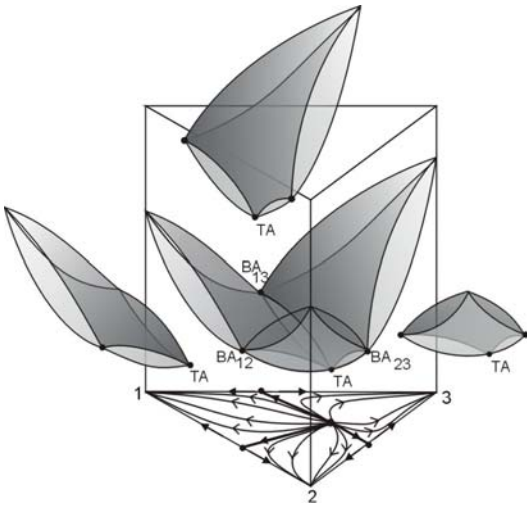
Las fronteras de destilación aparecen como consecuencia de los cambios en la volatilidad relativa de las mezclas ternarias, debidas a los puntos de ebullición relativos de los componentes puros y de los azeótropos de la mezcla, que hacen que las líneas de reparto L-V presenten diferente orientación en cada zona del diagrama. Un análisis del diagrama de equilibrio muestra que estas fronteras deben satisfacer las siguientes condiciones necesarias:

1. Las volatilidades relativas de dos componentes a lo largo de la frontera tienden a ser iguales a 1, es decir, al atravesar la frontera, se producirá una inversión de la volatilidad.
2. La longitud de las líneas de reparto a lo largo de las fronteras ha de ser mínima.

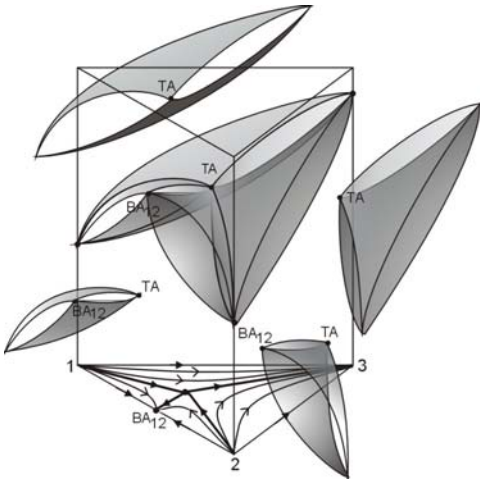
Las fronteras de destilación son para las mezclas ternarias como los azeótropos para las binarias. Por tanto, para una mezcla líquida localizada en una región de destilación es imposible llegar por destilación simple a un destilado y un residuo pertenecientes a una región adyacente. Sin embargo, existen casos especiales en los que la curvatura que presentan las fronteras permite que un alimento en una región de destilación produzca, por rectificación, productos localizados en otra región diferente.



a)



b)



c)

Figura 3.5. Diagrama temperatura-composición para un sistema ternario con a) tres azeótropos binarios (dos mínimos, BA_{12} y BA_{13} y uno máximo BA_{13}) y uno ternario (TA) b) tres azeótropos binarios mínimos y uno ternario y c) un azeótropo binario, máximo, y uno ternario. Se presentan, desglosadas, las cuatro regiones que forman el diagrama de equilibrio y, sobre la base, se muestran las fronteras de destilación (en negrita).

En la Figura 3.6 se muestra una descripción de la forma que adoptan las superficies de líquido saturado dependiendo de la forma de las curvas de líquido saturado correspondientes a las mezclas binarias, de la existencia o no de azeótropos binarios y de la propia naturaleza de la mezcla ternaria.

En el caso de una mezcla ideal, la forma de la superficie de líquido saturado es similar a la pendiente de una montaña, cuyo punto más alto coincide con el punto

representativo del componente puro de mayor punto de ebullición y su punto más bajo coincide con el punto representativo del componente puro de menor punto de ebullición (Figura 3.6A).

Si el par binario L-I (L = componente más volátil de la mezcla, H = componente menos volátil de la mezcla, I = componente de volatilidad intermedia) forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo, la superficie de líquido saturado presenta un valle que discurre de forma ascendente desde el azeótropo, con el otro extremo indefinido, y cuyas pendientes laterales tienen en común el punto más alto y más bajo (Figura 3.6B). Por el contrario, cuando el azeótropo binario lo forman los componentes H-I, el valle discurre desde el azeótropo hasta el componente de menor punto de ebullición y las pendientes de ambos lados del valle tienen picos distintos (Figura 3.6C). Una situación similar se encuentra cuando el sistema forma dos azeótropos binarios de punto de ebullición mínimo: ambos azeótropos están conectados por un valle cuyas pendientes laterales presentan picos diferentes (Figura 3.6D).

Cuando la mezcla presenta tres azeótropos binarios de punto de ebullición mínimo y además hay un azeótropo ternario con la menor temperatura de ebullición de toda la mezcla ternaria, la superficie del líquido saturado presenta tres valles que parten de cada uno de los azeótropos binarios y terminan en el azeótropo ternario. Estos valles dividen a la mezcla en tres regiones con picos diferentes (Figura 3.6E).

Otro caso interesante es el que se presenta cuando existen dos fases líquidas en equilibrio. Si la mezcla presenta un azeótropo L-I de punto de ebullición mínimo, además del azeótropo heterogéneo, la superficie de líquido saturado muestra un valle rodeado por dos pendientes con picos diferentes, que va de un azeótropo al otro. Este valle presenta una zona reglada (definida por uno de los lados de los triángulos de reparto L-L-V) en la región de inmiscibilidad (Figura 3.6F).

La forma de estas superficies se va complicando dependiendo de la naturaleza de la mezcla considerada. Por ejemplo, un sistema con tres azeótropos binarios, dos mínimos y uno máximo, aparece un valle que va desde un azeótropo mínimo al otro. Además aparece otra cresta que conecta el componente puro H con el azeótropo máximo. En la intersección del valle y la cresta se encuentra el azeótropo ternario que, en este caso, recibe el nombre de "azeótropo silla" (Figura 3.6H).

De forma análoga se pueden representar las superficies de vapor saturado para las distintas mezclas. Las superficies de vapor saturado y de líquido saturado tienen en común ("se tocan") los puntos correspondientes a los azeótropos y a los componentes puros. En los valles y en las crestas, la distancia entre ambas superficies alcanza un mínimo local, pero no se anula (Figura 3.7).

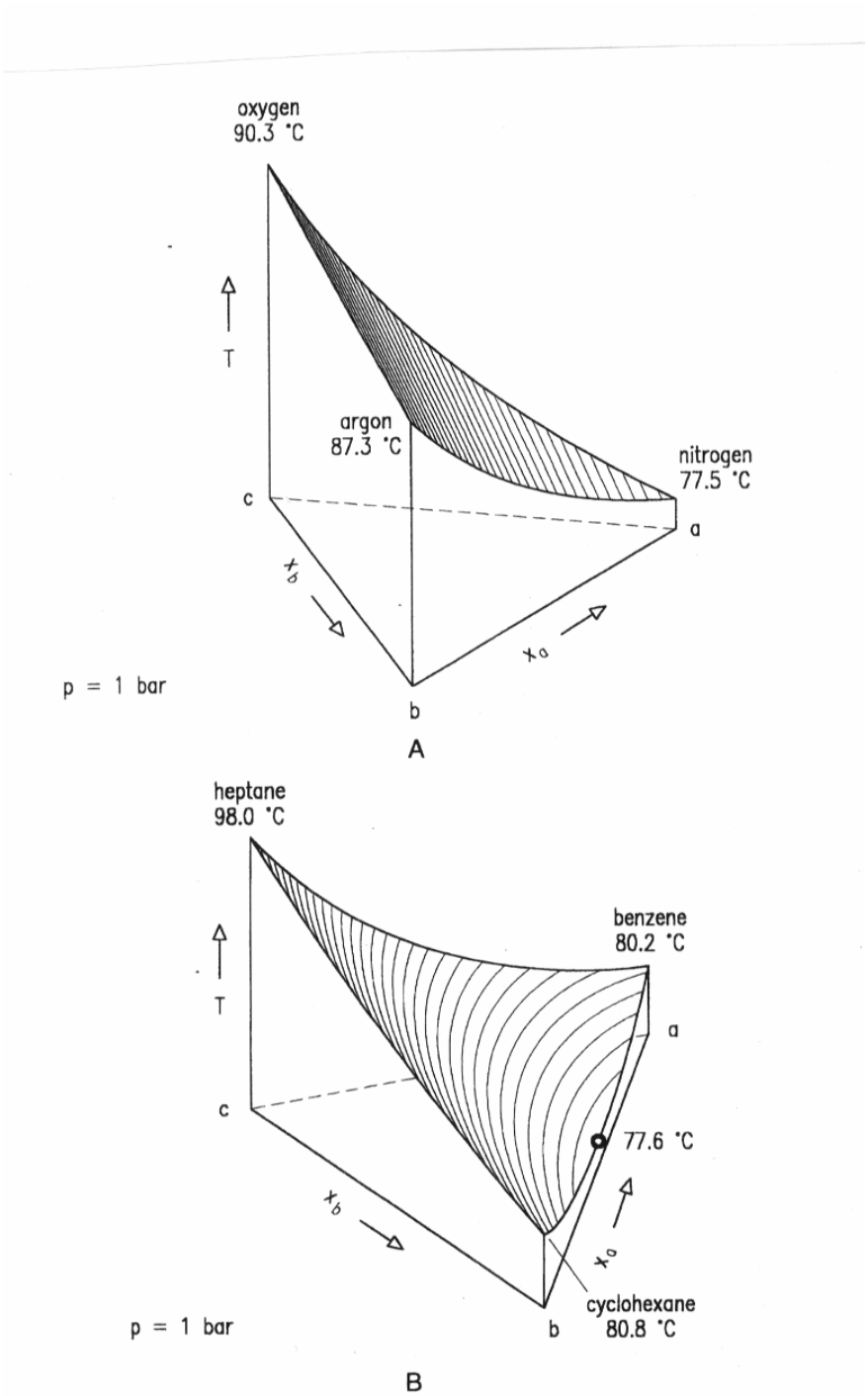
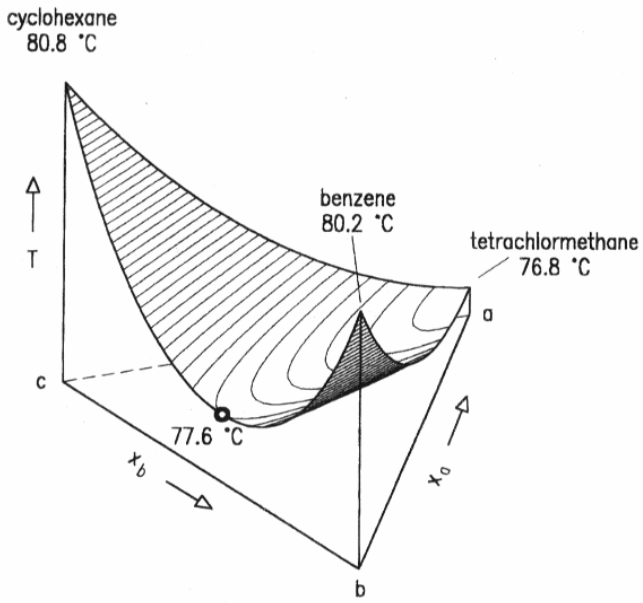


Figura 3.6. Superficies de punto de ebullición de 8 mezclas ternarias diferentes a presión constante. Se muestra la temperatura de ebullición en función de la composición del líquido, x_i. (Stichlmair)



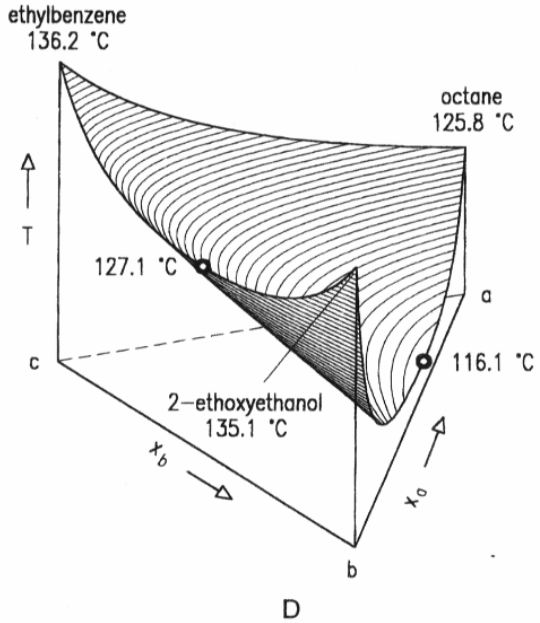
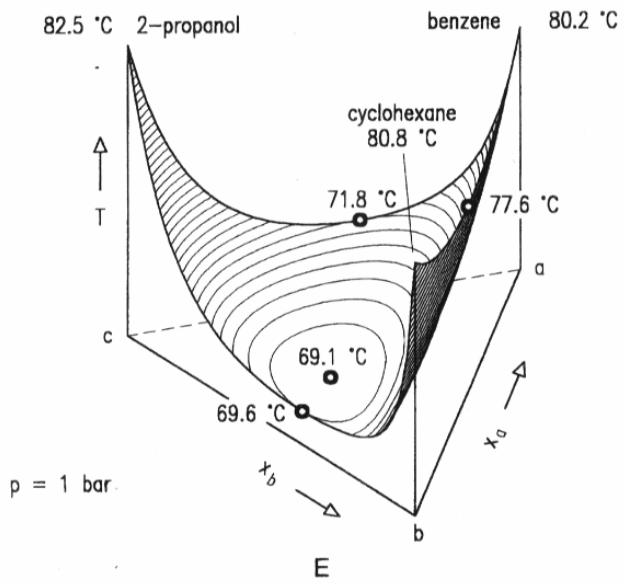


Fig. 2-8. *(continued)*

Figura 3.6. Continuación



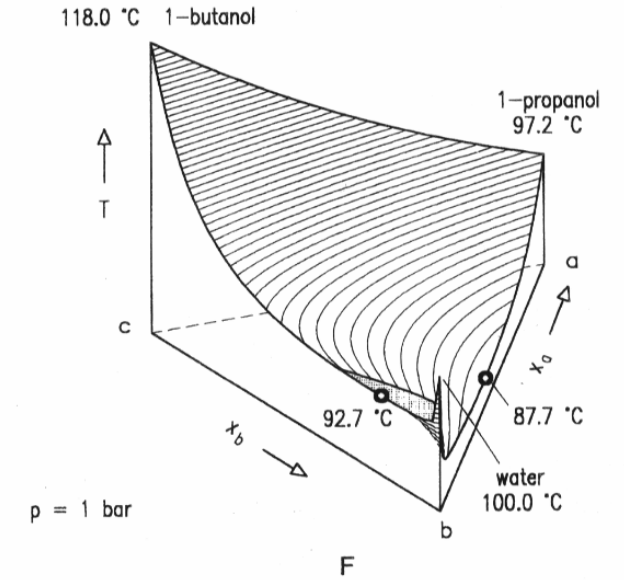


Fig. 2-8. *(continued)*

Figura 3.6. Continuación.

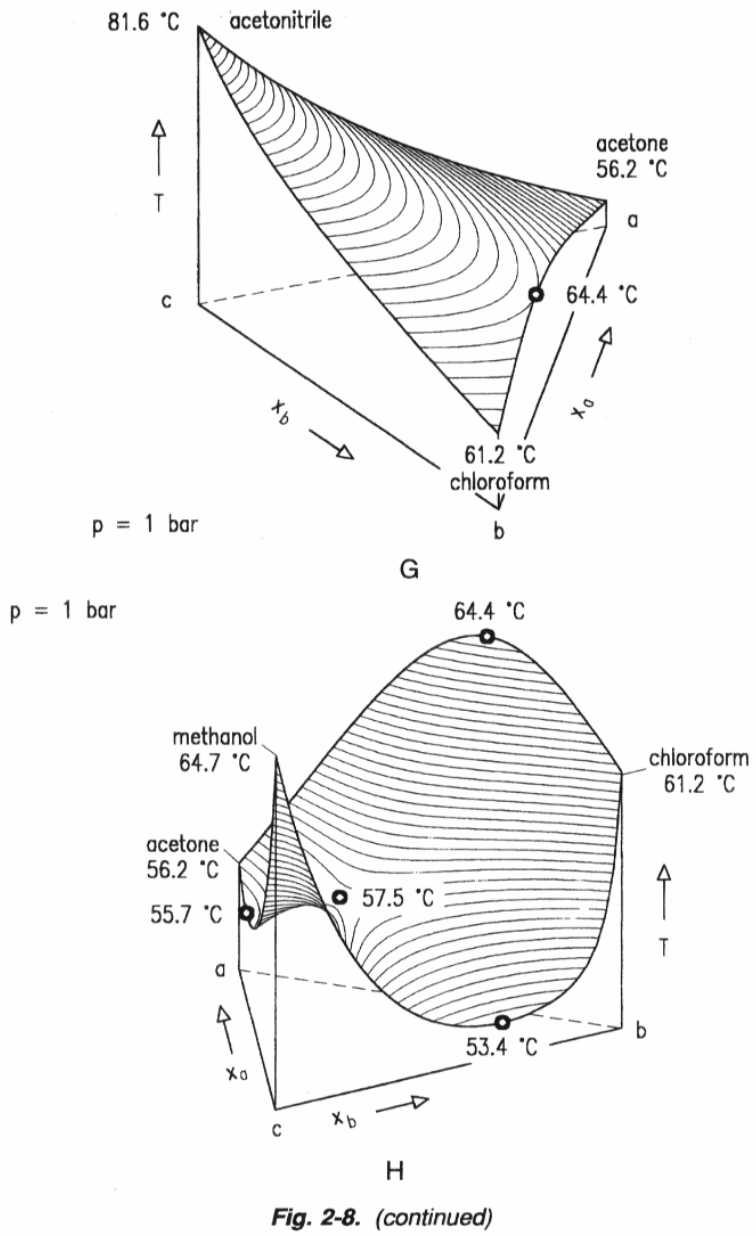


Fig. 2-8. (continued)

Figura 3.6. Continuación.

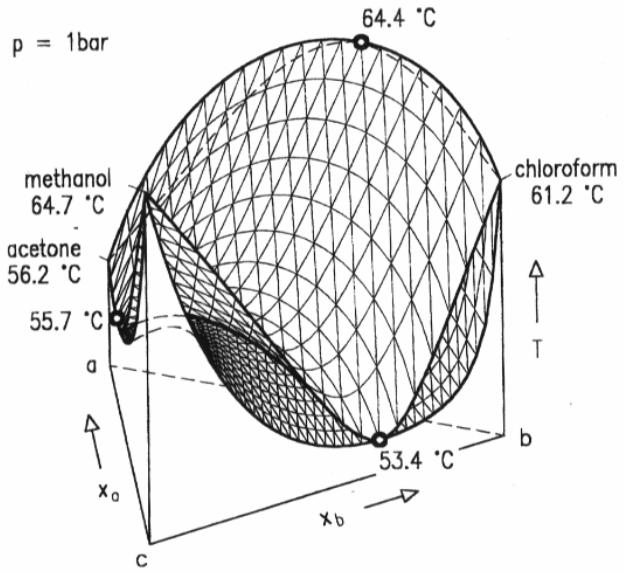


Figura 3.7. Superficies de punto de ebullición y punto de rocío para la mezcla ternaria acetona-cloroformo-metanol en función de la composición, a 1 atm. (Stichlmair)

De todo lo anterior se puede concluir que la forma de las superficies composición-temperatura representativas del equilibrio líquido-vapor de mezclas ternarias varía mucho dependiendo de la naturaleza de la mezcla. La existencia de azeótropos binarios siempre provoca la aparición de valles o crestas que son de gran importancia para la separación de las mezclas por destilación.

3.2. Mapas de curvas de residuo

El concepto de mapa de curvas de residuo fue introducido por Schreinemakers en 1901. Una curva de residuo representa la evolución con el tiempo de la composición del residuo en una destilación simple. La gran utilidad de los mapas de curvas de residuo radica en que, dado que las líneas de residuo son sólo función del equilibrio líquido-vapor, se suelen utilizar para representar este tipo de equilibrio en el caso de mezclas ternarias. De acuerdo con la ecuación de Rayleigh:

$$\frac{dx_i}{dt} = (y_i - x_i)\frac{dW}{Wdt} \qquad (3.1)$$

donde x_i representa la fracción molar del componente i en los W moles de residuo que permanecen en el calderín, y_i representa la fracción molar del componente i en el vapor (destilado instantáneo) en equilibrio con x_i y W representa el número de moles de residuo que queda en el calderín (Figura 3.8).

Si se define la variable ξ tal que:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{W}\frac{dW}{dt} \tag{3.2}$$

y si se considera la condición inicial $\xi = 0$ y $W = W_o$ para $t = 0$, entonces la integración de la ecuación (3.2) conduce a:

$$\xi(t) = \ln\frac{W_o}{W(t)} \tag{3.3}$$

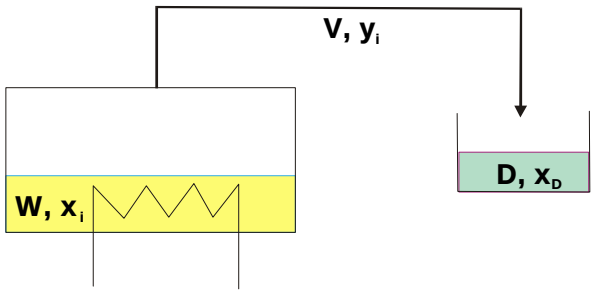


Figura 3.8. Representación esquemática de una destilación simple discontinua.

Dado que W(t) disminuye monótonamente con el tiempo, $\xi(t)$ debe aumentar también monótonamente y puede considerarse como un tiempo adimensional distorsionado. Introduciendo $\xi(t)$ en la ecuación (3.1), se obtiene:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \tag{3.4}$$

Así, suponiendo que no se forma una segunda fase líquida, el proceso de destilación simple de una mezcla ternaria puede describirse por el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales y algebraicas:

$$\frac{dx_i}{d\xi} = x_i - y_i \qquad i = 1,2 \tag{3.5}$$

$$\sum_{i=1}^{3} x_i = 1 \tag{3.6}$$

$$y_i = K_i x_i \qquad i = 1, 2, 3 \tag{3.7}$$

$$\sum_{i=1}^{3} K_i x_i = 1 \tag{3.8}$$

donde, en el caso más general, $K_i = K_i$ (T, P, x, y).

El sistema consta de 7 ecuaciones y 9 variables: P, T, ξ, x_1, x_2, x_3, y_1, y_2, y_3. Por tanto, si se fija P, las 7 restantes variables pueden calcularse en función de ξ, a partir de una condición inicial especificada, pudiendo realizarse los cálculos en el sentido de ξ crecientes o decrecientes. La representación gráfica de los valores de x_i resultantes de un cálculo de este tipo en un diagrama ternario constituye una **curva de residuo**, y describe la evolución con el tiempo de la composición del líquido en el calderín. Un conjunto de curvas de residuo para un sistema ternario, a una presión dada, constituye un **mapa de curvas de residuo**.

En la Figura 3.9 se muestra un mapa de curvas de residuo cualitativo para un sistema con dos azeótropos binarios. El sentido de las flechas es el de puntos de ebullición crecientes, es decir, las curvas parten desde un componente puro o azeótropo de menor punto de ebullición y llegan a un componente puro o azeótropo de mayor punto de ebullición. En este caso todas las curvas parten del azeótropo de punto de ebullición mínimo, y hay una de ellas que termina en el otro azeótropo. Esta es una curva de residuo especial, que recibe el nombre de **frontera de destilación simple**, ya que divide a la región ternaria en dos regiones de destilación separadas, de forma que las líneas de cada región terminan en el mismo componente, y las líneas de regiones distintas, terminan en distintos componentes.

Se define una **región de destilación** como la zona del simplex de composición en la que todas las curvas de residuo se originan en el mismo azeótropo o compuesto puro de punto de ebullición mínimo (localmente) y terminan en el mismo azeótropo o componente puro de punto de ebullición máximo (local).

En la bibliografía se encuentran clasificaciones de los sistemas ternarios en función de la estructura que presentan los mapas de curvas de residuo correspondientes. En la figura 3.10 se muestran algunos mapas cualitativos, con indicación de los componentes del sistema ternario y las temperaturas de ebullición, tanto de éstos como de los azeótropos.

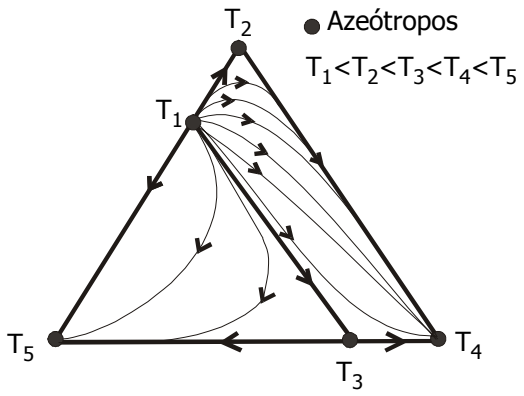


Figura 3.9. Mapa de curvas de residuo para una mezcla ternaria con dos azeótropos binarios de punto de ebullición mínimo.

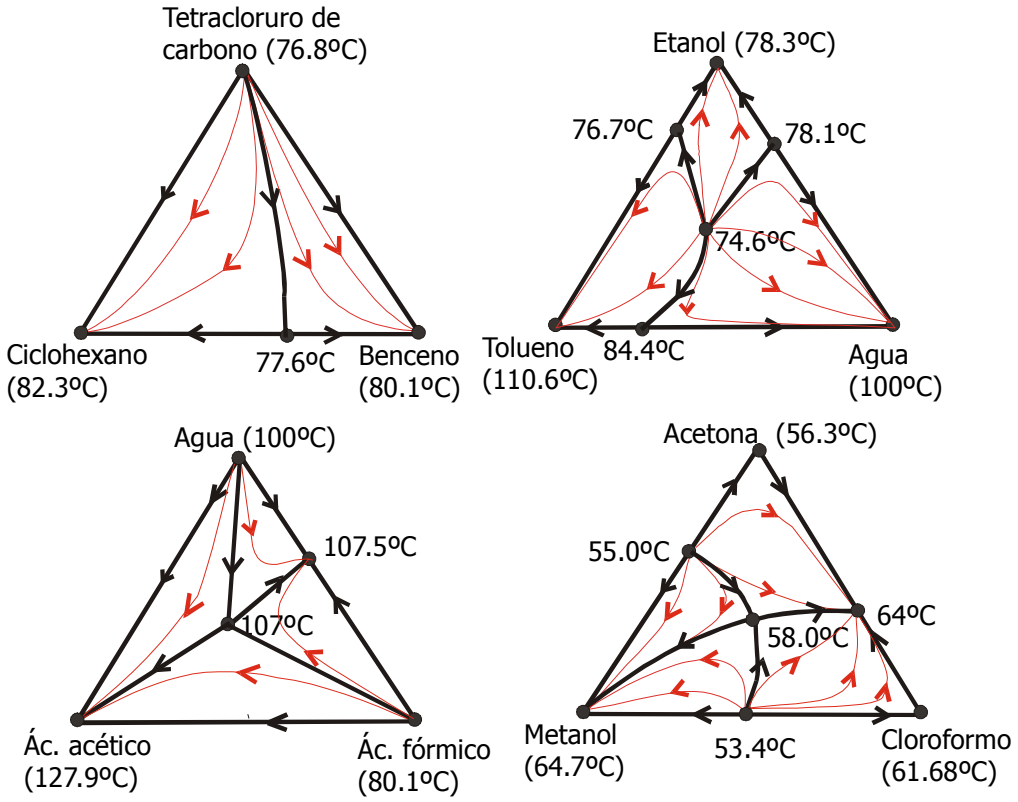


Figura 3.10. Mapas de curvas de residuo (cualitativos) para diferentes sistemas ternarios.

En el diagrama triangular, todos los vértices (componentes puros) y puntos representativos de los azeótropos son **puntos singulares o puntos fijos** de las curvas de residuo ya que en ellos $dx/d\xi = 0$. Se pueden presentar tres situaciones:

Caso 1: el punto singular es un **nodo estable**. Se trata del componente puro o azeótropo de mayor punto de ebullición y es el punto donde terminan todas las curvas de residuo de una región.

Caso 2: el punto singular es el punto de origen de todas las curvas de una región. Por tanto es el punto de menor punto de ebullición local. En este caso se trata de un **nodo inestable.**

Caso 3: el punto singular es tal que las curvas de residuo se acercan a estos puntos y luego se alejan, recibiendo la denominación de **silla**. Dentro de una región de destilación, son sillas los componentes puros o azeótropos con puntos de ebullición intermedios entre los de un nodo estable y uno inestable.

La Figura 3.11 muestra cada una de las situaciones descritas, correspondientes a situaciones en las que el punto singular se encuentra en el vértice, en el lado o en el interior del triángulo, respectivamente.

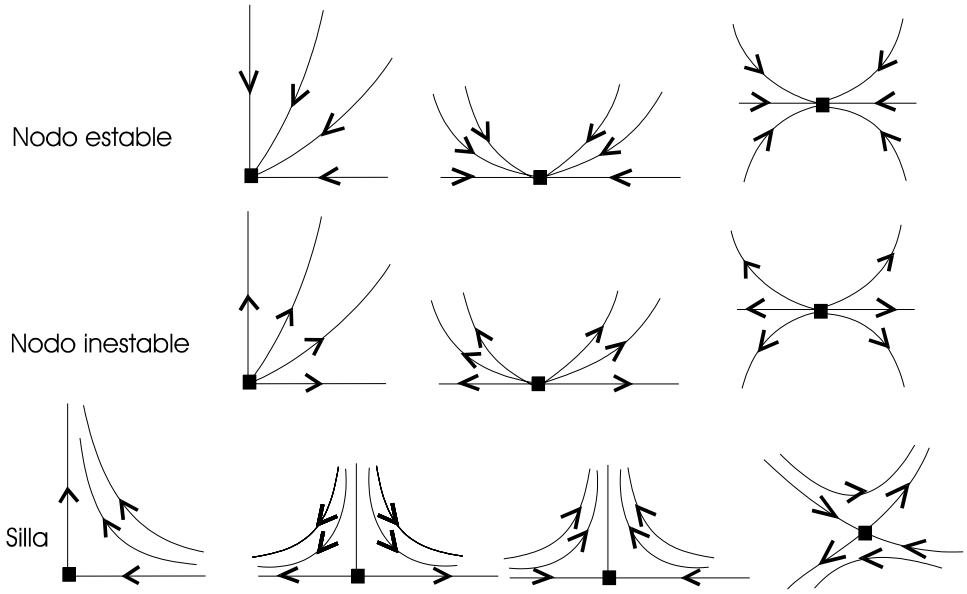


Figura 3.11. Distintos tipos de puntos singulares que pueden encontrarse en las curvas de residuo.

Basándose en evidencias experimentales, para mezclas ternarias hay, con pocas excepciones, como máximo tres azeótropos binarios y un azeótropo ternario. Por tanto se pueden aplicar las siguientes restricciones:

$$N_1 + S_1 = 3 \quad (3.9)$$
$$N_2 + S_2 = B \leq 3 \quad (3.10)$$
$$N_3 + S_3 = 0 \text{ ó } 1 \quad (3.11)$$

Donde N es el número de nodos (estables o inestables), S el número de sillas, B el número de azeótropos binarios y el subíndice es el número de componentes en cada nodo o silla. Doherty y Perkins han desarrollado la siguiente relación topológica entre el número de nodos y el número de sillas:

$$2\ N_3 - 2\ S_3 + 2\ N_2 - B + N_1 = 2 \quad (3.12)$$

Las relaciones que se expresan en las ecuaciones (3.9) a (3.12) son muy útiles ya que permiten dibujar un mapa de curvas de residuo aproximado, a partir de las fronteras de destilación. El algoritmo propuesto por Doherty y Perkins, es el siguiente:

<u>Paso 1</u>. Etiquetar el diagrama ternario con las temperaturas de ebullición normales de los componentes puros. Situar los azeótropos binarios y ternarios y etiquetarlos también con sus puntos de ebullición. En este paso se establece el valor de B.

<u>Paso 2</u>. Dibujar flechas en los lados del triángulo entre cada par de especies (entendiendo como tales a los componentes puros y a los azeótropos) adyacentes en el sentido de temperaturas de ebullición crecientes.

<u>Paso 3</u>. Establecer el tipo de punto singular de cada vértice: esto determina el valor de N_1 y S_1. Si existe un azeótropo ternario, continuar en el paso 4, en caso contrario, ir al paso 6.

<u>Paso 4 (existe un azeótropo ternario)</u>. Determinar el tipo de punto singular del azeótropo ternario, si existe. Si a) $N_1 + B < 4$ y/o b) excluyendo las sillas de componente puro, el ternario tiene el mayor, segundo mayor, el menor o el segundo menor punto de ebullición de todas las especies, el azeótropo ternario es un nodo; en caso contrario es una silla. De esta forma se determinan los valores de N_3 y S_3. Si se trata de un nodo, continuar en el paso 6, si es una silla, continuar en el paso 5.

<u>Paso 5 (silla ternaria)</u>. Conectar la silla ternaria, mediante rectas, con todos los nodos correspondientes a azeótropos binarios y a componentes puros y dibujar las flechas en el sentido de temperaturas crecientes. Determinar el tipo de punto singular de cada azeótropo binario. De esta forma se obtienen los valores de N_2 y

S_2. Con esto se completa el desarrollo aproximado de la curva de residuo, aunque si $N_1 + B = 6$, deben hacerse comprobaciones adicionales.

Paso 6 (nodo ternario o ausencia de azeótropo ternario). Se determina el número de nodos binarios (N_2) y de sillas binarias (S_2) mediante las siguientes relaciones:

$$N_2 = (2 - 2\,N_3 + 2\,S_3 + B - N_1)/2 \qquad (3.13)$$
$$S_2 = B - N_2 \qquad (3.14)$$

Paso 7. Contar el número de azeótropos binarios con puntos de ebullición intermedios (que no son ni la especie de mayor ni la de menor punto de ebullición). Hacer B_{ib} igual a dicho número. Realizar el siguiente test de consistencia:

a) $B - B_{ib} = N_2$ (3.15)
b) $S_2 \leq B_{ib}$ (3.16)

Si ambas pruebas no se cumplen, hay un error en las temperaturas de ebullición de una o más especies.

Paso 8. Si $S_2 \neq B_{ib}$, este procedimiento no permite determinar una única estructura para el mapa de curvas de residuo. Si $S_2 = B_{ib}$, entonces hay una única estructura, que se completa en el paso 9.

Paso 9. Este es el último paso en el caso de que no haya azeótropo ternario, o bien que exista, y sea un nodo ($S_3 = 0$, $N_3 = 0$ ó 1 y $S_2 = B_{ib}$). Las fronteras de destilación, si hay, se trazan en el diagrama ternario como rectas, pudiendo además dibujarse de forma aproximada las curvas en cada región. En todos los casos, el número de fronteras es igual al número de sillas binarias, S_2. Cada silla binaria ha de conectarse con un nodo (componente puro, binario o ternario). Un nodo ternario ha de conectarse con al menos una silla binaria; un componente puro no puede conectarse con un nodo ternario y un nodo inestable no puede conectarse con un nodo estable, Las conexiones se realizan determinando una conexión para cada silla binaria de forma que:

a) Una silla binaria de punto de ebullición mínimo se conecta con un nodo inestable que hierva a menor temperatura.
b) Una silla binaria de punto de ebullición máximo se conecta con un nodo estable que hierva a mayor temperatura.

Es conveniente considerar en primer lugar las conexiones con el nodo ternario, y luego examinar las correspondientes a las sillas binarias.

En la Figura 4.12 se ilustra, paso a paso, el proceso descrito para el trazado de las fronteras de destilación en un ejemplo hipotético y en la Figura 3.13 se muestra el organigrama de cálculo correspondiente.

Una curva de residuo se ha definido como el lugar geométrico de la composición del líquido remanente en el calderín en un proceso de destilación simple. Puede demostrarse que, a reflujo total, las ecuaciones diferenciales que describen los perfiles de composición en las columnas de relleno son idénticas a las deducidas para las curvas de residuo. Por tanto, las curvas de residuo coinciden exactamente con el perfil de composición del líquido en columnas de relleno que trabajen a reflujo total. Esta es la razón por la que los mapas de curvas de residuo se utilizan para determinar secuencias viables de destilación para sistemas ternarios no ideales.

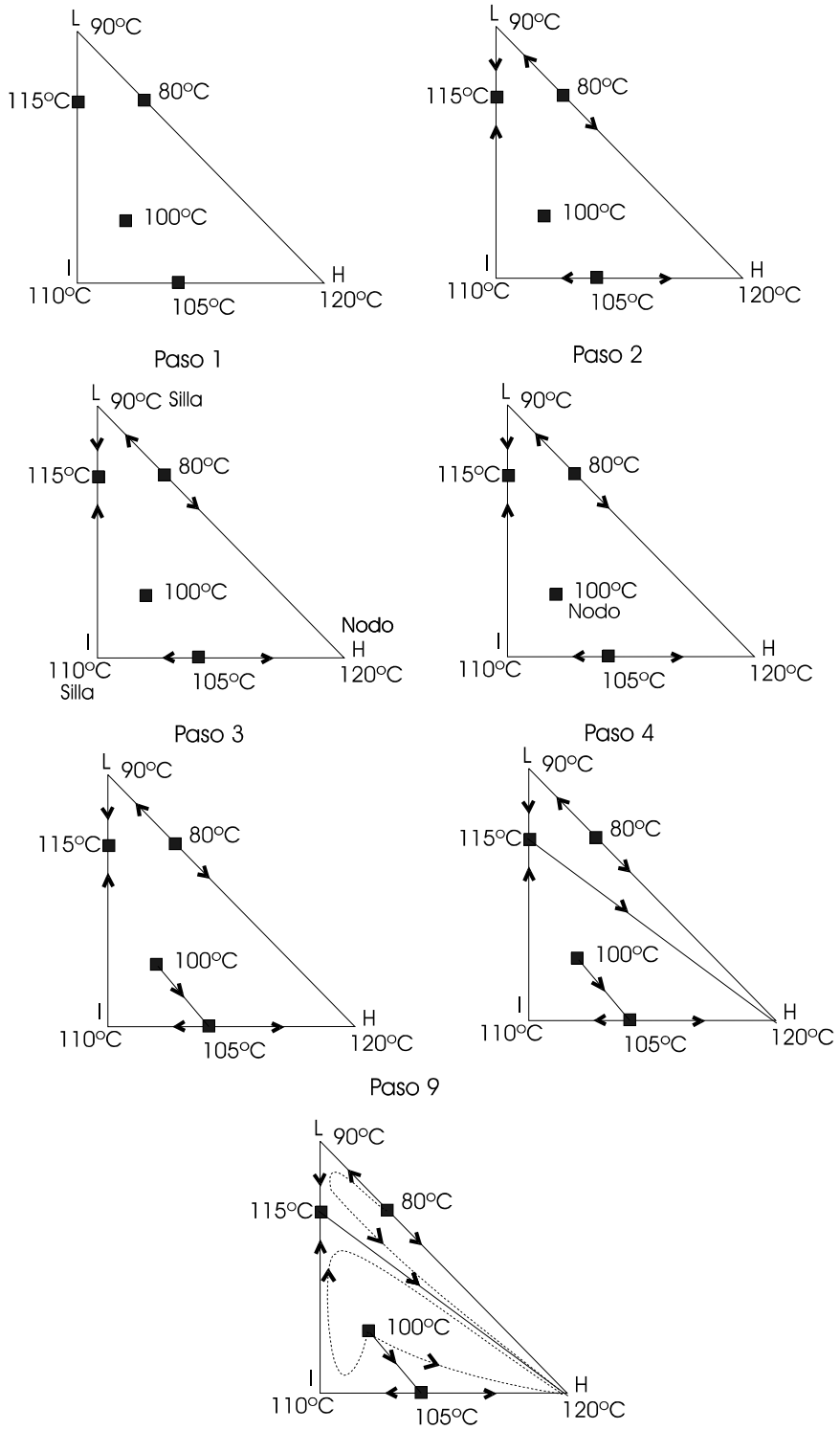


Figura 3.12. Determinación cualitativa de las fronteras de destilación para una mezcla ternaria hipotética.

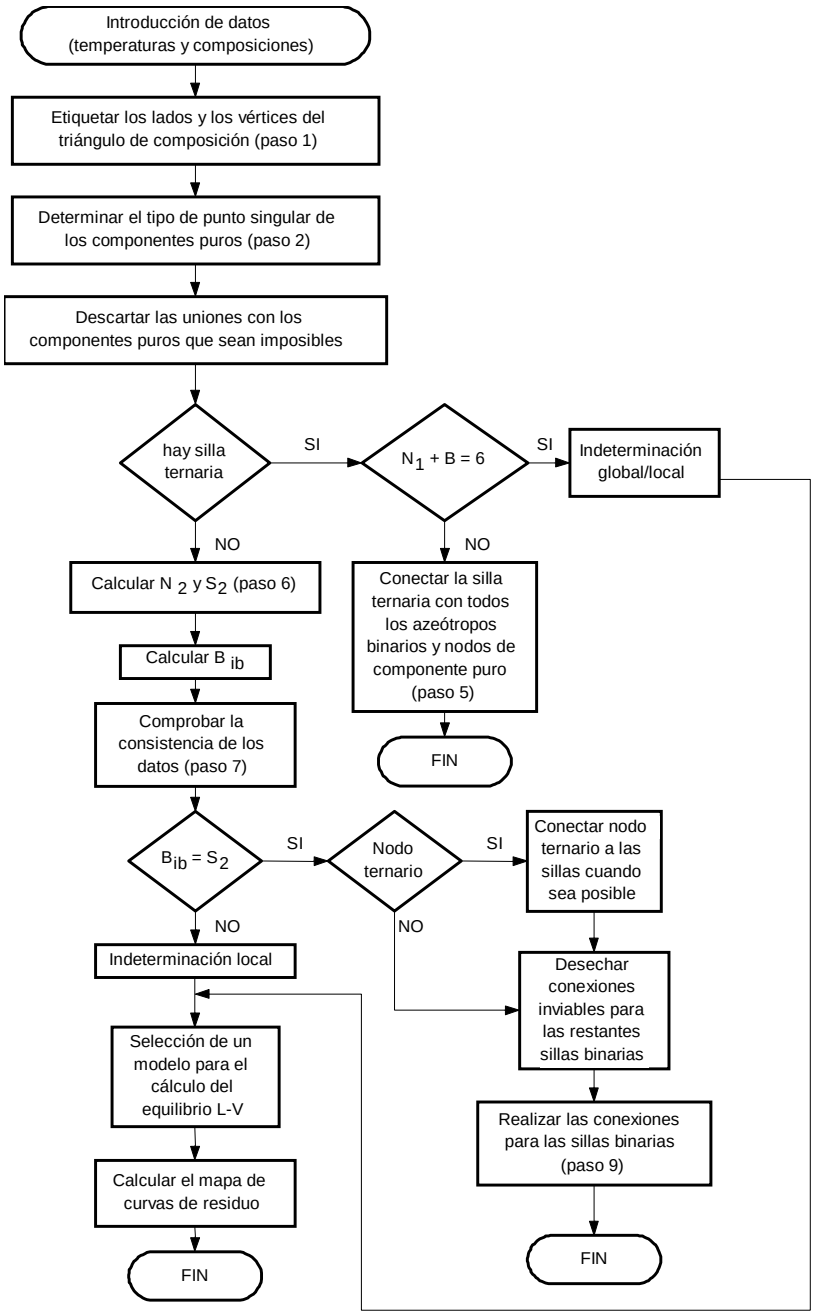


Figura 3.13. Organigrama de cálculo para la determinación cualitativa de las fronteras de destilación para una mezcla ternaria

3.3. Mapas de líneas de destilación

Una línea de destilación representa el perfil de composición en una columna de pisos funcionando a reflujo total. El cálculo de la línea se inicia a partir de la composición de un piso, designado como piso 1, y numerando los pisos hacia la cabeza de la columna. Por tanto, el sentido de las curvas de destilación es, al contrario del de las curvas de residuo, el de puntos de ebullición decrecientes.

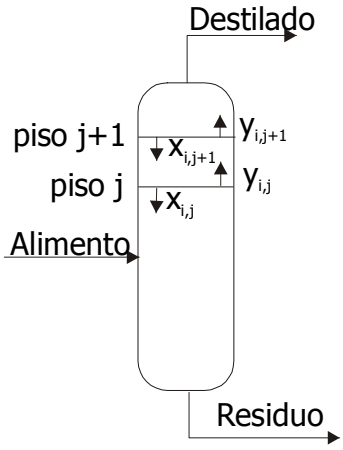


Figura 3.14. Representación esquemática de una columna de destilación convencional

Si la columna se encuentra a reflujo total, la condición que ha de cumplirse en cualquier posición interetapas (Figura 3.14) es:

$$x_{i,\,j+1} = y_{i,\,j} \qquad (3.17)$$

y, puesto que se supone que los pisos son etapas ideales, se ha de cumplir que:

$$y_{i,j} = K_{i,j}\, x_{i,j} \qquad (3.18)$$

luego, para calcular una línea de destilación a presión constante, se supone una composición inicial para la fase líquida, x_{i1}, y se determina la composición del vapor en equilibrio, y_{i1}. La composición x_{i2} se determina por aplicación de la ecuación (3.17). El proceso se repite hasta alcanzar una composición muy próxima a la de alguno de los puntos singulares del diagrama ternario.

Las trayectorias descritas por las líneas de destilación y por las curvas de residuo de un sistema ternario son similares en cuanto a la forma aunque no coincidentes como se verá más adelante. En efecto, si la ecuación (3.5) se escribe en forma finita:

$$\frac{x_{i,j+1} - x_{i,j}}{\Delta\xi} = x_{ij} - y_{ij} \qquad (3.19)$$

y se hace $\Delta\xi$ = -1.0, la ecuación (3.19), característica de una curva de residuo, se hace igual a la ecuación (3.17), representativa de una línea de destilación. Por tanto, las curvas de residuo (que son curvas continuas) son iguales a las líneas de destilación (que no son continuas sino que están formadas por puntos discretos que definen una línea quebrada) cuando las curvas de residuo se aproximan mediante una formulación basada en incrementos finitos en número lo suficientemente elevado.

Una colección de líneas de destilación, incluyendo las líneas correspondientes a las fronteras de destilación, constituye un **mapa de líneas de destilación.**

En la Figura 3.15 se muestran los mapas de líneas de destilación de los sistemas de la Figura 3.6. En cada caso, el componente de menor punto de ebullición, a, se representa en el vértice superior del triángulo, el componente de punto de ebullición intermedio, b, está en el vértice derecho de la base, y el de mayor punto de ebullición, c, en el izquierdo (sentido horario). Como puede verse:

i) En el caso A se muestra una mezcla cuyo comportamiento es, prácticamente, ideal. Todas las líneas de destilación se originan en el vértice correspondiente a c y terminan en el correspondiente a a. En el caso B, los componentes a y b forman un azeótropo que tiene el menor punto de ebullición de la mezcla y las líneas de destilación terminan en el azeótropo a-b. Como en el caso ideal, sólo existe un único origen y un único extremo para las líneas de destilación.

ii) Una situación diferente se observa en el caso C: aquí b y c forman un azeótropo mínimo. Las líneas de destilación empiezan en c o en b y terminan en a. Existe un límite de destilación que divide la mezcla ternaria en dos regiones con diferentes orígenes para las líneas de destilación. Aproximadamente, este límite de las líneas de destilación describe el curso del valle en la superficie de líquido saturado.

iii) En el caso D hay dos azeótropos mínimos. De nuevo una frontera de líneas de destilación se extiende desde el azeótropo b-c hasta el azeótropo a-b, dividiendo la mezcla en dos regiones diferentes con dos orígenes diferentes para las líneas de destilación.

iv) En E se muestra una mezcla con tres azeótropos binarios y uno ternario de punto de ebullición mínimo. Cada vértice del triángulo es un origen para curvas de destilación y todas ellas terminan en el azeótropo ternario que tiene el menor punto de ebullición. Las fronteras de destilación van desde cada azeótropo binario hasta el ternario, dividiendo la mezcla en tres regiones con diferentes orígenes para las curvas de destilación.

v) En F, se ve cómo la existencia de una región de inmiscibilidad afecta muy poco a la trayectoria de las líneas de destilación en un sistema con un azeótropo heterogéneo (b-c) y un azeótropo de punto de ebullición mínimo.

vi) En el caso de la mezcla que presenta un azeótropo binario de punto de ebullición máximo (a-b, caso, G), todas las líneas de destilación parten de c y terminan en a o en b. La frontera va desde c hasta el azeótropo. Esta frontera recorre, de forma aproximada, la cresta de la superficie de puntos de ebullición.

vii) La mezcla compleja que se muestra en H contiene dos azeótropos binarios de punto de ebullición mínimo, un binario de punto de ebullición máximo y un azeótropo silla ternario. Existen dos posibles orígenes y dos posibles extremos para las líneas de destilación, y la mezcla está dividida en cuatro regiones con diferentes orígenes y/o extremos para las curvas de destilación.

La formulación del equilibrio líquido-vapor mediante líneas de destilación presenta muchas ventajas para el diseño y para la síntesis de procesos de destilación. En estos diagramas, la existencia de azeótropos se detecta con gran claridad; los orígenes y los extremos de las curvas de destilación representan las fracciones que se pueden obtener como productos de cabeza y de cola en columnas de destilación; los límites de destilación son barreras que, en la mayoría de los casos, no pueden cruzarse por destilación. Las fronteras de destilación son tan importantes para las mezclas ternarias como los azeótropos para las binarias. Es esencial reconocer que las fronteras de destilación representan la existencia de valles o crestas en la superficie de líquido saturado. Así, discurren entre depresiones o picos locales en la superficie de temperaturas de burbuja. Generalmente, las fronteras de destilación no son rectas, sino que se encuentran más o menos curvadas.

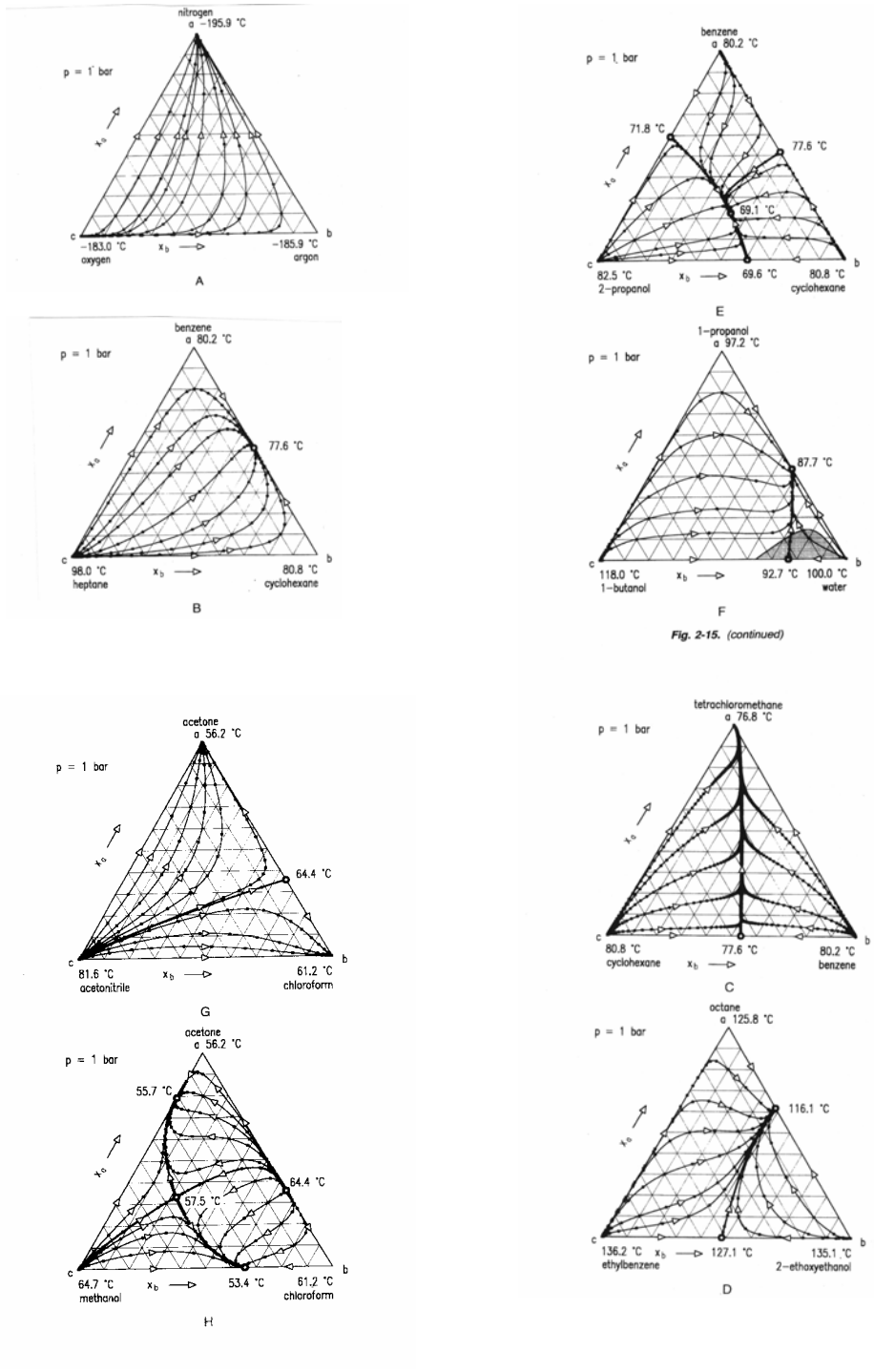


Figura 3.15. Mapas de líneas de destilación para los sistemas ternarios cuyos diagramas de equilibrio se muestran en la Figura 4.6. Las fronteras de destilación se han marcado en negrita. Los azeótropos se designan mediante "o". Las zonas sombreadas indican la existencia de dos fases líquidas. (Stichlmair)

Como se ha podido ver, las curvas de destilación y las de residuo, en general, no coinciden aunque sí son muy próximas (presentan los mismos puntos fijos y se encuentran muy próximas entre sí al acercarse a ellos). Esto hace que en ocasiones se utilicen las fronteras del mapa de curvas de residuo como fronteras de destilación, que no pueden ser cruzadas y que delimitan las distintas regiones de destilación, cuando en realidad deberían utilizarse las fronteras del mapa de curvas de destilación.

Para utilizar adecuadamente las curvas de residuo y las líneas de destilación en los métodos geométricos para el diseño de columnas de destilación, se deben conocer las propiedades geométricas de las mismas: los vectores representativos de las líneas de reparto que unen las composiciones del vapor, y_i, y del líquido, x_i, en equilibrio son tangentes a las curvas de residuo (condición impuesta por la ecuación 3.2), y son cuerdas de la línea de destilación. Por tanto, las curvas de residuo y las líneas de destilación se intersectan a la composición del líquido, x_i. La curva de destilación nace en el interior de la curva, la cruza y después continúa por la parte exterior de la curva de residuo. Cuando la curva de residuo es lineal, las rectas de reparto son colineales y las líneas de destilación coinciden con las curvas de residuo. En la Figura 3.16 se ve claramente que, en general, ambas no coinciden.

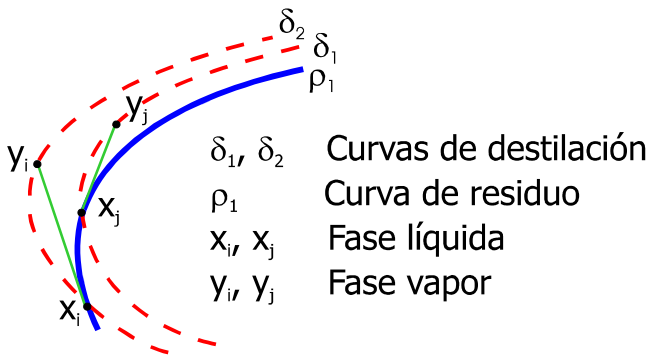


Figura 3.16. Aspectos geométricos de las curvas de residuo y de las líneas de destilación.

En el caso en que exista equilibrio líquido-líquido-vapor, la heterogeneidad en el líquido hace que la composición del líquido en equilibrio con un vapor no sea única, sino que puede ser cualquier punto sobre la recta de reparto correspondiente. En este caso, cualitativamente, los mapas de curvas de residuo y de destilación son similares; sin embargo, la localización de las fronteras y de las regiones de destilación es ligeramente diferente: en la región de líquido heterogéneo, parte de las fronteras de destilación coinciden con la línea de vapor (definida por las composiciones del vapor en equilibrio con los líquidos heterogéneos).

Evidentemente, si al calcular una línea de destilación, se parte de una composición correspondiente a un líquido heterogéneo, el siguiente punto de la línea de destilación, es decir, el vapor en equilibrio, estará sobre la línea de vapor. A partir de este momento está claro que la línea de destilación ha de coincidir con la curva de vapor. Esta situación se va a presentar para todas las líneas de destilación que pasen por diferentes composiciones de líquido heterogéneo. Por tanto, las líneas de destilación convergen hacia la línea de vapor que, necesariamente, tendrá que formar parte de la frontera. Por otro lado, la desviación de cada frontera de la línea de vapor se produce a partir de la primera composición del vapor que coincida con un líquido homogéneo. En la Figura 3.17 se observa cómo la coincidencia entre la curva de vapor y la frontera se produce desde el azeótropo binario hasta el azeótropo heterogéneo ternario. A partir de este punto, si la frontera contiene al punto de pliegue, toda la línea de vapor coincidirá con la frontera, en caso contrario, se producirá una desviación a partir de cierto punto.

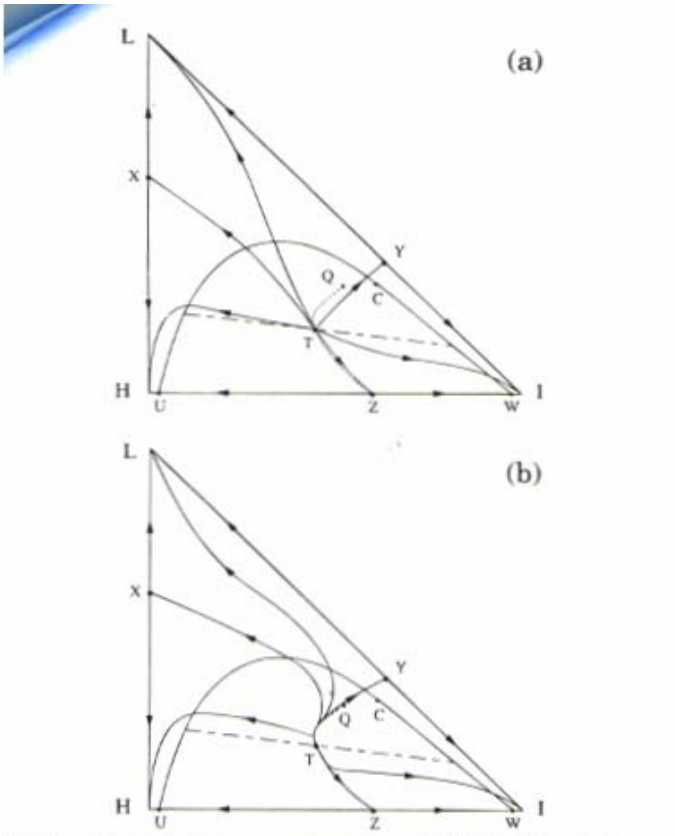


Figure 2. (a) Residue curve diagram and VLLE of the mixture ethanol (L)–water (H)–benzene (I–E). (b) Distillation line diagram and VLLE of the mixture ethanol (L)–water (H)–benzene (I–E).

Figura 3.17. a) Diagrama de curvas de residuo y b) diagrama de líneas de destilación para el sistema etanol (L)-agua (H)- benceno (I). La curva ZTQ es la línea de vapor. La recta discontinua que pasa por T es la recta de reparto correspondiente al azeótropo ternario (heterogéneo). (Bekiaris y col.)

Zharov y Serafimov definen una línea de destilación como el conjunto de puntos, x, cuyo vapor en equilibrio, y(x), también se encuentra en la misma línea de destilación. Aunque es muy fácil calcular una secuencia de puntos sobre la misma línea de destilación, el cálculo de una línea de destilación completa no es trivial, ya que no existe una expresión explícita para calcular exactamente los puntos de la línea de destilación entre dos puntos de esa secuencia. Así, se distingue entre las **líneas de destilación exactas**, consistentes en curvas continuas, que no se pueden cruzar entre sí (ya que ello significaría que el mismo líquido estuviera en equilibrio con dos vapores diferentes) y **líneas de destilación aproximadas**, consistentes en líneas quebradas calculadas como el perfil de composición en una columna de platos a reflujo total, que sí que se pueden cruzar entre ellas. Cuando no se especifica lo contrario, se entiende que al hablar de líneas de destilación se hace referencia a las líneas de destilación aproximadas.

4. REGIONES DE SEPARACIÓN PARA LA DESTILACIÓN TERNARIA

4.1. Regiones de separación a reflujo total

Los mapas de curvas de residuo y los mapas de líneas de destilación se utilizan para realizar estimaciones preliminares de las regiones de composición de los productos posibles en la destilación de mezclas ternarias azeotrópicas.

Las composiciones de los productos obtenidos en un proceso de rectificación deben satisfacer las siguientes condiciones:

a) Han de cumplir el balance de materia con el alimento, por lo que los puntos representativos de las corrientes de alimentación, destilado y residuo han de estar alineados en el diagrama ternario de composición.

b) Deben ser los puntos extremos del perfil de composición (trayectoria de destilación) desarrollado dentro de la columna.

En la Figura 4.18 se muestra el diagrama ternario correspondiente a la separación de una mezcla ternaria a razón de reflujo finita. F, D y B corresponden, respectivamente, a los puntos representativos de las corrientes de alimentación, destilado y residuo. Como puede verse, los puntos F, D y B están alineados y, al mismo tiempo, D y B son los puntos extremos del perfil de composición en la columna.

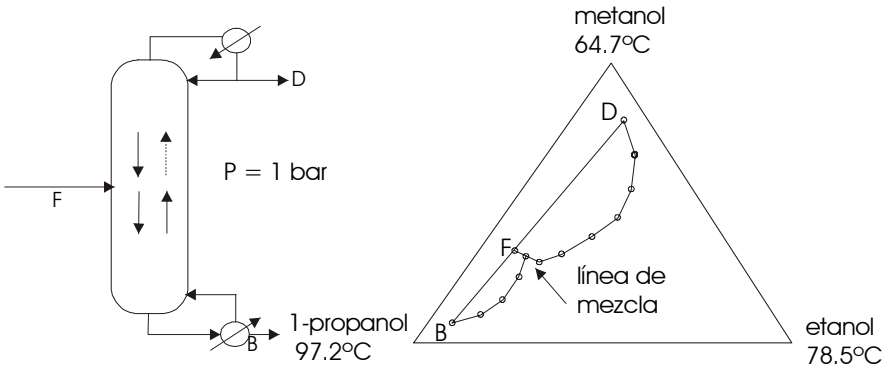


Figura 3.18. Diagrama ternario correspondiente a la rectificación de una mezcla ternaria a razón de reflujo finita.

Como una buena aproximación y de forma general se puede decir que las regiones de posibles productos a reflujo total se determinan mediante la superposición de la recta representativa del balance de materia en la columna sobre el diagrama del mapa de líneas de destilación. En la Figura 3.19 se muestra un diagrama típico de líneas de destilación, con tres curvas. Se supone que este mapa es idéntico al obtenido para una columna operando a razón de reflujo finita, pero muy elevada. Como ya se ha dicho, el cumplimiento de los balances de materia (global y de componente) obliga a que los puntos representativos de las corrientes F, D y B, se encuentren alineados en el diagrama ternario de composición, definiendo una recta de balance de materia. En la Figura 3.19 se han representado tres posibles rectas de balance de materia: para cada una de ellas, las composiciones de los puntos D y B deben quedar sobre la misma línea de destilación. Por tanto, la recta de balance de materia intersecta a una línea de destilación en los puntos D y B, definiendo una cuerda de dicha línea de destilación. Los vértices del triángulo, L, I y H representan, respectivamente, a los tres componentes del sistema, en orden decreciente de volatilidades.

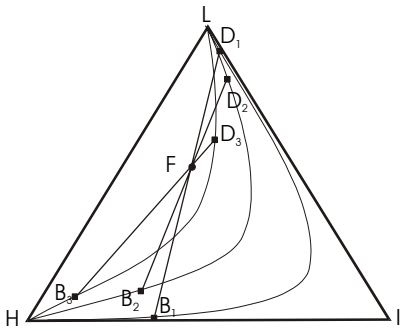


Figura 3.19. Superposición de las rectas de balance de materia sobre el mapa de curvas de residuo.

La región que comprende a las composiciones de todos los productos posibles a partir de un alimento, F, se obtiene al variar la inclinación de la recta de balance

de materia correspondiente, y está delimitada por las dos rectas de balance de materia que se muestran en la Figura 3.20, que representan las condiciones limitantes para el destilado y el residuo, es decir, la obtención de un destilado formado por L puro (correspondiente a una columna con infinitos pisos en el sector de enriquecimiento) y la obtención de un residuo formado por H puro (correspondiente a una columna con infinitos pisos en el sector de agotamiento). Puesto que los puntos representativos de las corrientes D y B han de estar sobre la misma línea de destilación, las regiones de productos posibles han de quedar en el lado convexo de la línea de destilación que pasa por el punto representativo del alimento. Por tanto, la región de productos posibles esta definida por esta curva junto con las rectas de balance de materia que pasan, respectivamente, por los dos vértices correspondientes a los componentes claves a separar. Dichas regiones se muestran sombreadas en la figura 3.20. La comprobación de estas regiones es inmediata:

a) Supóngase que se dispone de una columna de destilación alimentada por un alimento, F, en la que únicamente se extrae una cantidad infinitesimal del destilado, D, consistente en componente clave ligero completamente puro. En este caso el punto representativo de la corriente de residuo, B, coincidirá con el punto representativo del alimento F, mientras que el destilado estará representado por el vértice correspondiente al componente clave ligero (Figura 3.21a).

b) Si ahora se aumenta ligeramente la cantidad de destilado extraído de la columna, el destilado, D, seguirá siendo el componente clave ligero prácticamente puro, mientras que el residuo, B, ya no coincide con el alimento, F, sino que se irá alejando de éste, siguiendo la línea recta que une D con F, ya que ha de cumplirse el balance de materia. Así se puede ir aumentando la cantidad de destilado hasta conseguir que contenga todo el componente clave ligero presente en F. Llegados a este punto, el residuo ha de estar situado en el lado del diagrama triangular correspondiente a una mezcla binaria H-I, punto B' en la Figura 3.21b.

c) Una vez alcanzado este punto, si se sigue aumentando la cantidad de destilado extraído, éste se irá enriqueciendo en el componente de volatilidad intermedia, mientras que el residuo se irá empobreciendo en dicho componente. Por lo tanto, el punto D, representativo del destilado, se desplazará sobre el lado del triángulo hacia el vértice correspondiente al componente de temperatura de ebullición intermedia, mientras que el punto B se moverá también sobre el correspondiente lado del triángulo, pero hacia el vértice correspondiente al componente clave pesado. Esta situación se puede continuar hasta que en el destilado se esté recuperando todo el componente intermedio introducido con el alimento inicial, F, es decir, hasta que el residuo llegue a ser el componente clave pesado puro, punto B" en la Figura 3.21c.

d) A partir de ahora, al seguir aumentando la cantidad de destilado extraído de la columna, éste empezará a enriquecerse en el componente clave pesado, mientras que el residuo seguirá siendo el componente clave pesado puro. Esto significa que el punto D se desplaza en el interior del diagrama triangular siguiendo la recta que une el alimento, F, con el residuo, B, cumpliendo el balance de materia, hasta que la cantidad de destilado iguale al alimento introducido en la columna (Figura 3.21d).

Dependiendo de la existencia de azeótropos binarios o ternarios, el sistema ternario podrá presentar distintos tipos de mapas de líneas de destilación con distintas regiones de destilación, que determinarán a su vez distintas posibilidades para las regiones de posibles productos. Estas regiones serán tanto más restringidas cuanto mayor sea el número de fronteras de destilación existentes en el diagrama. En la Figura 3.22 se muestra el diagrama cualitativo de líneas de destilación para el sistema metanol-cloroformo-acetona, y las posibles regiones para los productos obtenidos a partir de cuatro alimentos distintos, cada uno en una región de destilación diferente.

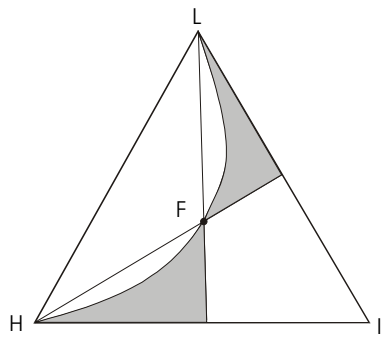


Figura 3.20. Regiones de productos posibles (sombreadas) para la separación de la mezcla ternaria representada por F, a reflujo total.

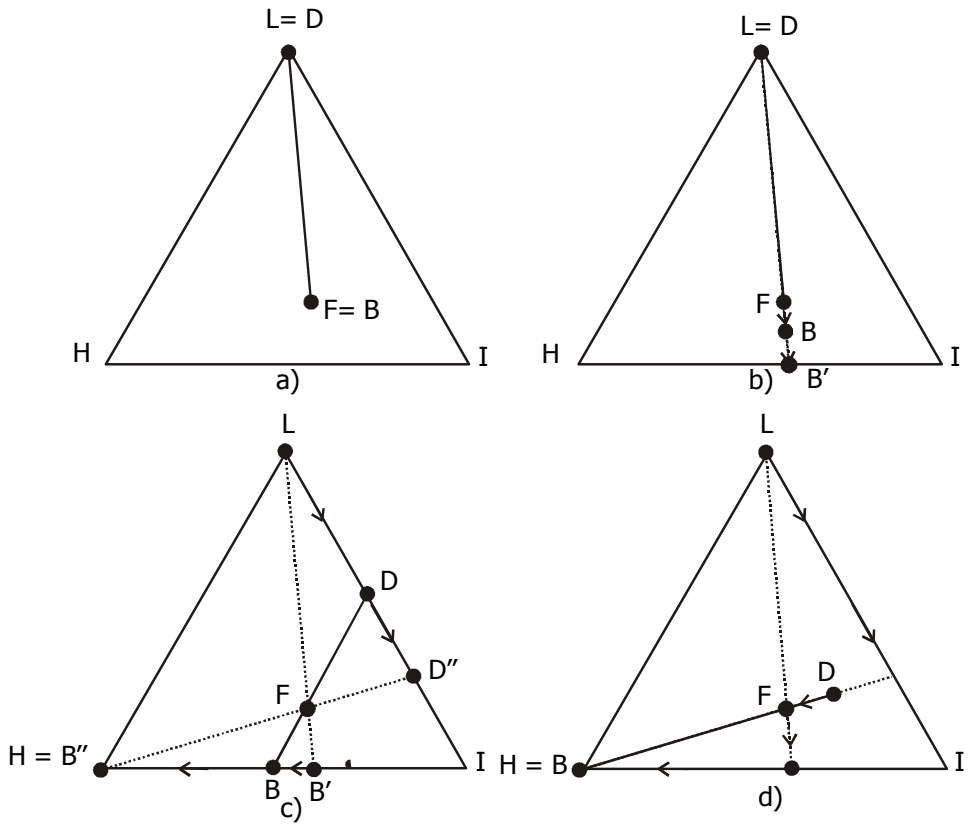


Figura 3.21. Evolución de los posibles productos de la separación de la mezcla ternaria representada por F.

El procedimiento descrito puede aplicarse a cualquier tipo de diagramas, tal y como se ilustra en la Figura 3.22 para un sistema azeotrópico ternario. Como se ha comentado anteriormente, en este tipo de sistemas hay distintos conjuntos de líneas de destilación, con distintos orígenes y/o finales, que marcan la existencia de una serie de fronteras de destilación que no pueden ser cruzadas mediante destilación simple. Existen muy pocas excepciones a esta regla general, y una de ellas se muestra en la Figura 3.23. En general, las rectas de balance de materia no cruzan las fronteras de destilación. Sin embargo, en condiciones en que éstas presenten una cierta curvatura provocada por la presencia de puntos de inflexión en las líneas de destilación, sí pueden ser cruzadas por las rectas de balance de materia, por lo que es posible que un alimento situado en una región de destilación produzca un destilado y un residuo situados en otra región. En la Figura 3.23 se muestra una situación de este tipo: F_1 puede separarse en los productos D_1 y B_1 que quedan en la misma región de destilación, y también en D_2 y B_2, o en D_2 y B_3, que quedan en la otra región. F_2 puede desdoblarse en D_4 y B_4, pero no en D y B ya que el punto representativo del alimento ha de quedar entre D y B.

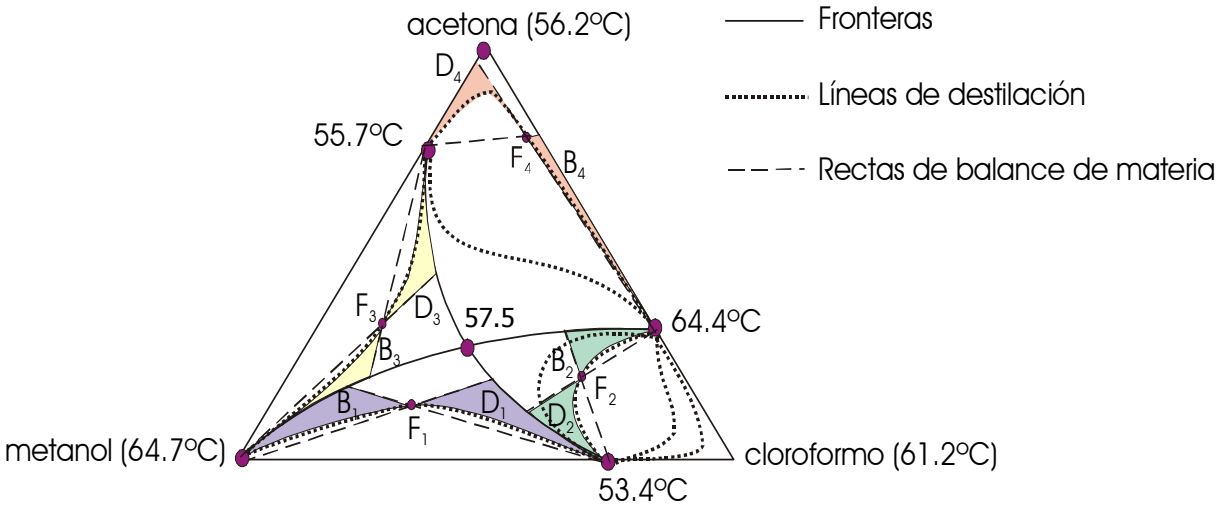


Figura 3.22. Regiones de destilación (sombreadas) a reflujo total para cuatro alimentos distintos correspondientes a una mezcla ternaria altamente no ideal.

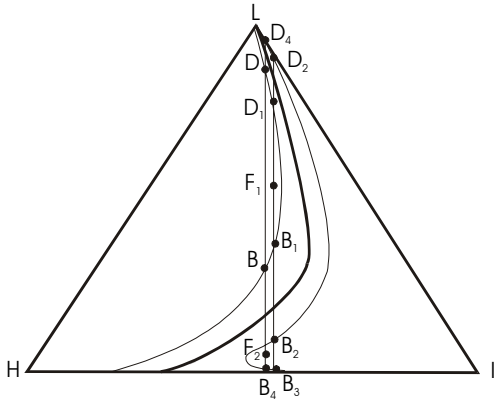


Figura 3.23. Caso particular en el que la gran curvatura de la frontera de destilación permite obtener productos pertenecientes a una región de destilación distinta de la del alimento de procedencia.

Como consecuencia de todo lo anterior se puede concluir que, a reflujo total, la separación de un alimento cualquiera, F, en dos productos, B y D, será posible siempre que la curvatura de las líneas de destilación (y por tanto de las fronteras de destilación) sea tal que permita que se cumplan las dos condiciones previamente indicadas:

a) que los puntos B, F y D estén alineados, estando F situado entre B y D
b) que los puntos B y D se encuentren sobre la misma línea de destilación, independientemente de que el alimento esté o no en la misma región que los productos

independientemente de que los puntos B y D estén o no en la misma región de destilación que F. No obstante todo lo anterior, hay que dejar claro que la trayectoria descrita por la composición de las corrientes de vapor y de líquido que circulan por el interior de la columna necesariamente ha de estar confinada en una región de destilación, no pudiendo atravesar las fronteras.

4.2. Regiones de separación a razón de reflujo finita

A razón de reflujo finita, las composiciones del destilado y del residuo no han de quedar necesariamente sobre la misma línea de destilación (calculada a reflujo total). Por tanto, los límites de destilación no son estrictamente las fronteras de destilación que aparecen en los mapas de curvas de residuo y de líneas de destilación. Las fronteras de destilación y las regiones de destilación efectivas dependen de la razón de reflujo y de la composición de los productos deseados. Así pues, para la determinación de las fronteras de destilación absolutas, no basta con considerar el funcionamiento de la columna a reflujo total, sino que hay que tener también en cuenta los límites impuestos por la operación a reflujo mínimo. Generalmente, las fronteras a razón de reflujo finita se han de determinar mediante cálculos iterativos, aunque en una primera etapa del proceso de diseño se suelen considerar las regiones de destilación bajo la suposición de reflujo total ya que proporcionan una aproximación que, en general, resulta aceptable.

Una metodología para estimar las regiones permitidas para la composición de los posibles productos en la rectificación de mezclas ternarias a razón de reflujo finita se basa en el uso de las denominadas curvas o trayectorias de puntos de conjunción (pinch-points), cuya obtención se ilustra a continuación.

El perfil de composición del líquido en la sección de enriquecimiento de una columna convencional está descrito por la ecuación de la curva operativa, que relaciona la composición del vapor (y_n) y la del líquido (x_{n-1}) que se cruzan entre dos etapas mediante la razón de reflujo (balance de materia en el sector de enriquecimiento). De acuerdo con la figura 3.24, la ecuación de una recta operativa viene dada por:

$$y_n = \frac{L_{n-1}}{L_{n-1} + D} x_{n-1} + \frac{D}{L_{n-1} + D} y_D \qquad (3.20)$$

Esta ecuación muestra que los puntos representativos de las corrientes V_n, L_{n-1}, que se cruzan entre dos etapas y D (destilado), se encuentran alineadas.

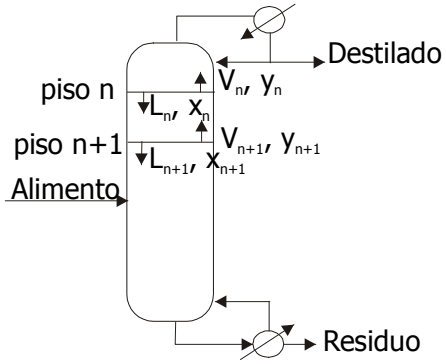


Figura 3.24. Representación esquemática de una columna de rectificación convencional.

Por otro lado, si además se tiene en cuenta que las rectas de reparto son tangentes a las curvas de residuo, y que en condiciones de reflujo mínimo las corrientes que se cruzan en la columna, L_n y V_{n+1}, han de estar en equilibrio, se deduce que las condiciones de reflujo mínimo, para un determinado destilado, D, se alcanzan cuando la prolongación de una recta de reparto, o lo que es lo mismo una tangente de una curva de residuo, pasa por el punto representativo de ese destilado en el correspondiente mapa de curvas de residuo. Dicho de otra manera: los puntos de las curvas de residuo tales que las tangentes en dichos puntos pasan por D, definen situaciones de reflujo mínimo y la curva que los une se denomina **curva de puntos de conjunción** (pinch-points) del destilado. Este criterio es equivalente al que se usa en los métodos gráficos de McCabe-Thiele y Ponchon-Savarit para la determinación del reflujo mínimo en la rectificación de mezclas binarias.

Análogamente, si se analizara el proceso desde la caldera, se llegaría a la conclusión de que las rectas tangentes a las curvas de residuo que pasan por el punto representativo de la corriente de residuo, B, definen situaciones de reflujo mínimo. En la Figura 3.25 se muestra el procedimiento para la obtención de los puntos de conjunción del residuo, o lo que es lo mismo, de los puntos de las curvas de residuo cuya tangente pasa por B y de la curva que une tales puntos o curva de puntos de conjunción del residuo. También se puede construir, de forma similar, la curva de puntos de conjunción del destilado y la del alimento. En el caso de sistemas no ideales donde las curvas de residuo presenten puntos de inflexión, las curvas de puntos de conjunción pueden constar de más de una rama.

De acuerdo con Wahnschafft et al. para la determinación de las regiones de productos posibles en la rectificación ternaria a razón de reflujo finita se ha de hacer uso de los mapas de curvas de residuo, de las rectas de balance de materia y de las trayectorias de las curvas de puntos de conjunción de las corrientes F, D y B. Todos los posibles perfiles de composición en el sector de enriquecimiento,

obtenidos a partir de un destilado determinado, D, están confinados dentro de la región comprendida entre la curva de residuo que pasa por D (reflujo total) y la curva de puntos de conjunción obtenida para D (reflujo mínimo). Análogamente, todos los posibles perfiles que se pueden obtener en el sector de agotamiento, para un residuo dado, B, estarán confinados entre la curva de residuo que pase por B y su correspondiente curva de puntos de conjunción. En la Figura 3.25 se ha representado la región de perfiles de agotamiento asociados con un residuo B. Una condición necesaria pero no suficiente para que la separación de una mezcla, F, en dos productos determinados, D y B, mediante su rectificación en una columna convencional sea viable es que haya un cierto solapamiento entre las regiones que contienen a los perfiles de agotamiento y de enriquecimiento. En la Figura 4.26a se muestra un ejemplo en el que sí se produce dicho solapamiento y, por tanto, la separación será, al menos en principio, posible. Sin embargo, en la Figura 3.26b se muestra un ejemplo en que la separación sería inviable.

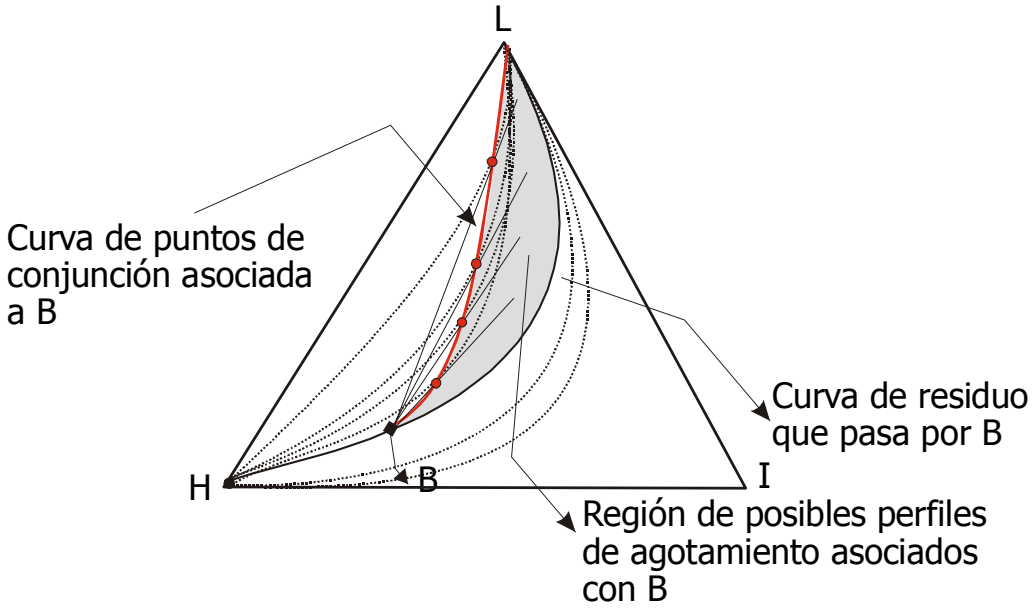


Figura 3.25. Obtención de los puntos de conjunción del residuo y de la curva de puntos de conjunción correspondiente.

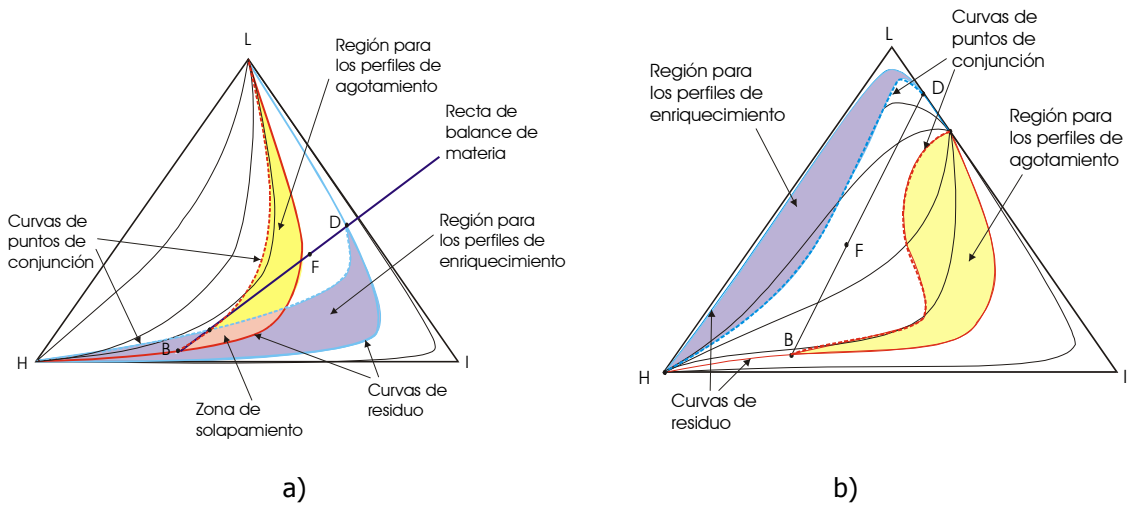


Figura 3.26. Ejemplos de aplicación del criterio de Wahnschafft et al. para la viabilidad de la separación de una mezcla ternaria. a) Separación viable; b) Separación inviable.

Utilizando este criterio, y analizando los productos posibles para diferentes orientaciones de la recta de balance de materia que pasa por F, Wahnschafft et al. concluyen que la curva de puntos de conjunción del alimento (composiciones de los puntos de las curvas de residuo cuyas tangentes pasan por el alimento), se corresponde con las composiciones que pueden satisfacer simultáneamente el balance de materia alrededor de cualquier sector de la columna y las condiciones de reflujo mínimo.

La única sección de la recta de balance de materia global de la columna donde no se encuentran productos posibles es la zona comprendida entre el alimento y el punto de conjunción por el que intersecta a la curva de puntos de conjunción del producto correspondiente (residuo o destilado). En este punto, la tangente a la curva de residuo ha de coincidir con la recta de balance global de materia que pasa por la composición del alimento. Por tanto se puede determinar directamente la curva de puntos de conjunción del alimento ya que las composiciones a lo largo de esta trayectoria pueden satisfacer simultáneamente el balance de materia en cualquier sección de la columna y la condición de que el vapor y el líquido que se cruzan entre dos etapas están en equilibrio (condición de reflujo mínimo). Así pues puede establecerse que una separación será viable si y sólo si la recta de balance de materia que une los productos deseados intersecta dos veces a la curva de puntos de conjunción del alimento, incluyendo la intersección correspondiente al propio alimento. De esta forma se obtiene la región de productos viables que se muestra en la Figura 3.27, donde se ve que, a razón de reflujo finita, ésta queda delimitada por la curva de puntos de conjunción del alimento, más que por la

curva de residuo que pasa por F. En la Figura 3.27, la región sombreada en oscuro es la correspondiente a los productos viables a reflujo total. A razón de reflujo finita, esta región se ve ampliada con la zona sombreada en tono más claro.

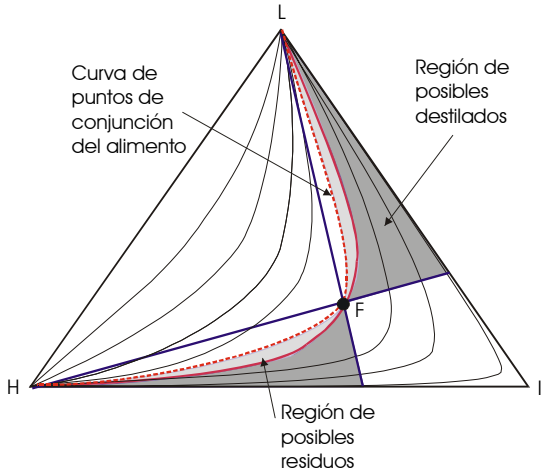


Figura 3.27. Regiones "absolutas" para los productos posibles en la separación de una mezcla ternaria ideal en una columna de destilación convencional.

Según lo anterior, en un sistema ideal, para determinar las regiones de productos posibles en una columna convencional es necesario únicamente seguir las curvas de puntos de conjunción en las distintas secciones de la columna. Sin embargo, esto no es generalizable a sistemas no ideales, donde puede haber fronteras de destilación que son curvas y que pueden ser cruzadas por la recta de balance de materia de un alimento próximo a la frontera y situado en el lado cóncavo de ésta. Se puede comprobar que existen determinadas composiciones de hipotéticos productos cuya curva de puntos de conjunción alcanza un punto de inflexión de una curva de residuo y, a partir de ese momento, se dirige hacia el nodo estable de la región de destilación errónea (distinta del alimento). Por tanto, todas las posibles trayectorias de composiciones originadas en este hipotético producto permanecerán también en la región equivocada, dando lugar a separaciones no viables. En estos casos se pueden construir unas curvas **envolventes de tangentes en puntos de conjunción** que ayudan a la construcción de las regiones de productos posibles.

De cualquier forma, para la construcción de las regiones de productos posibles en el caso de sistemas no ideales se requiere trazar y analizar las trayectorias de:

- Las curvas de puntos de conjunción del alimento en todas las regiones de destilación posibles.
- La curva de residuo que pasa por el alimento
- Las rectas de los balances globales de materia limitantes

- Las fronteras de destilación

5. APLICACIÓN DE LOS CONCEPTOS GEOMÉTRICOS AL DISEÑO DE OPERACIONES DE DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA

Las conocidas ventajas de los procesos de destilación continua hacen que los métodos de destilación extractiva y de destilación azeotrópica sean utilizados con frecuentemente en la industria para llevar a cabo la separación de mezclas azeotrópicas o de mezclas altamente no ideales cuyos componentes presenten volatilidades muy próximas. En general, estos procesos requieren la adición de un agente separador que facilita la separación del azeótropo, ya sea debido a que provoca la aparición de un nuevo azeótropo de punto de ebullición extremo o bien por introducir cambios en las volatilidades relativas de los componentes originales.

Dependiendo de la propiedad física que modifique el agente separador, éste se mezclará con la corriente de alimentación o se introducirá separadamente en la columna de rectificación. En estos procesos se requiere una secuencia de dos o más columnas de destilación.

En la Figura 3.28 se muestra un ejemplo típico: la separación de una mezcla de etanol y agua utilizando benceno como agente de separación. En este proceso de destilación azeotrópica heterogénea se utiliza una columna sin condensador. El alimento (azeótropo agua-etanol) entra unos pocos pisos por debajo de la cabeza y el reflujo es un líquido rico en agente de separación (benceno). La composición de ambos alimentos combinados queda dentro de la misma región de destilación (región 1 en la Figura 3.29) y hace que los productos de la columna puedan ser etanol puro y el azeótropo ternario (vapor de cabeza). Cuando condensa el vapor de cabeza se obtienen dos fases, una en la región 2 de la Figura 3.29 (rica en benceno) que se devuelve a la columna como reflujo y que junto con el azeótropo binario desplaza la mezcla global a la región 1, y otra en la región 3, que en un segundo proceso de separación mediante destilación produce un vapor de cabeza rico en etanol (que se recircula, introduciéndose junto con el alimento binario agua-etanol) y un residuo que es prácticamente agua pura. En la Figura 3.30 se han representado las distintas corrientes y las correspondientes rectas de balance de materia sobre el diagrama ternario (cualitativo) correspondiente. Como puede verse, el sistema presenta las siguientes características:

- Cada región de destilación contiene un componente puro.
- El azeótropo ternario es un nodo inestable (temperatura de ebullición mínimo global).
- Los tres azeótropos binarios son sillas (temperaturas de ebullición intermedias).
- Los componentes puros son nodos estables (temperaturas de ebullición máximos locales).

- La curva de solubilidad corresponde al proceso a presión constante en lugar de a temperatura constante como suele ser habitual.

El problema de síntesis en procesos de destilación complejos supone varias etapas:

1. Selección del agente o agentes de separación adecuados.
2. Síntesis de todas las configuraciones viables para cada uno de los agentes de separación seleccionados.
3. Diseño detallado de cada uno de los separadores.
4. Optimización de los parámetros de operación.

Los mapas de curvas de residuo y de líneas de destilación son útiles a la hora de ejecutar las etapas 1 y 2 del proceso anterior. Así, si llamamos A al componente más volátil de la mezcla, B al componente pesado y E al agente de separación, las condiciones que debe cumplir el agente de separación para un proceso de destilación azeotrópica homogénea son las siguientes:

i) Las fronteras de las regiones de destilación no han de conectar con el azeótropo binario que se pretende separar (A-B).
ii) A o B, pero no ambos, ha de ser una silla.

Los mapas de curvas de residuo coherentes con estas condiciones pueden clasificarse en cinco grupos:

1. A y B forman un azeótropo de punto de ebullición mínimo, I = E no forma azeótropo.
2. A y B forman un azeótropo de punto de ebullición mínimo, L = E forma un azeótropo de punto de ebullición máximo con A.
3. A y B forman un azeótropo de punto de ebullición mínimo, I = E forma un azeótropo de punto de ebullición máximo con A.
4. A y B forman un azeótropo de punto de ebullición máximo, I = E forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo con B.
5. A y B forman un azeótropo de punto de ebullición máximo, H = E forma un azeótropo de punto de ebullición mínimo con B.

A título de ejemplo, en la Figura 3.31 se muestran mapas de curvas de residuo de sistemas ternarios que cumplen las condiciones impuestas en los grupos 1 y 2, junto con secuencias de columnas adecuadas para llevar a cabo la separación correspondiente. Representaciones de este tipo para todos los grupos, incluyendo un amplio catálogo de sistemas ternarios, se pueden encontrar en la obra de Seader y Henley. De acuerdo con estos autores, el requisito para una secuencia basada en destilación azeotrópica homogénea es que los productos a separar (diferentes combinaciones de A, B y el azeótropo correspondiente) en cada columna, queden dentro de la misma región de destilación del mapa de curvas de

residuo del sistema A-B-E. Esta condición se cumple difícilmente y a veces resulta imposible encontrar el agente de separación adecuado: el grupo 1 supone que el disolvente no forme azeótropo pero que sea el componente de punto de ebullición intermedio, mientras que los otros dos componentes forman azeótropo de punto de ebullición mínimo. Estos sistemas son raros ya que la mayoría de los compuestos con punto de ebullición intermedio forman azeótropo con uno o con ambos componentes. Los otros cuatro grupos requieren la formación de al menos un azeótropo de punto de ebullición máximo. Sin embargo, estos azeótropos son mucho menos comunes que los de punto de ebullición mínimo. El resultado es que las aplicaciones de las secuencias de destilación basadas en destilación azeotrópica homogénea no son comunes.

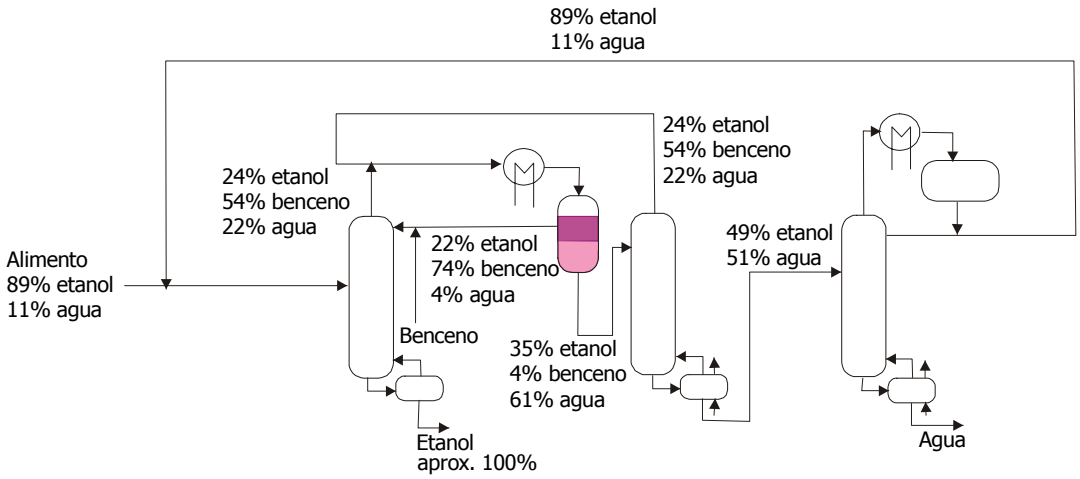


Figura 3.28. Destilación azeotrópica para la separación de etanol y agua utilizando benceno como agente de separación. Las composiciones se dan en porcentajes molares.

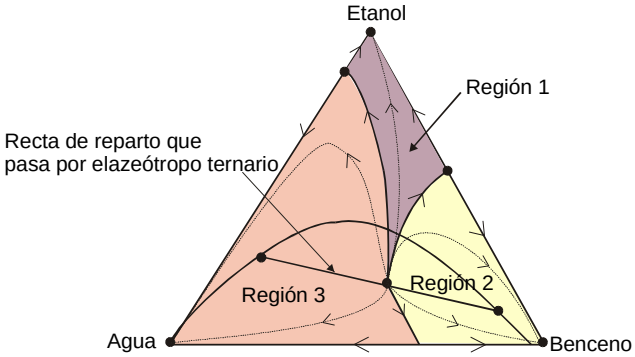


Figura 3.29. Mapa de curvas de residuo correspondiente al sistema agua-etanol-benceno.

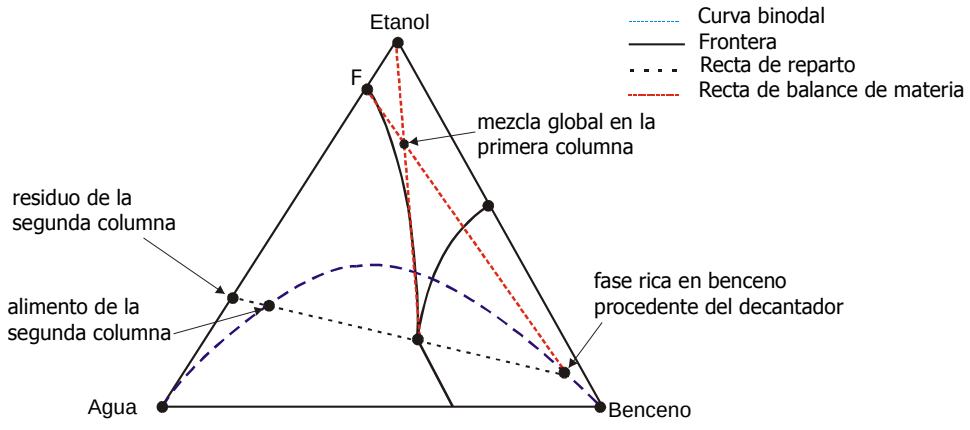


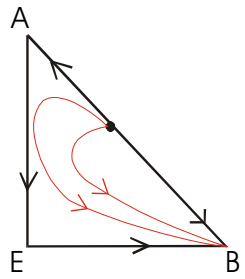
Figura 3.30 Diagrama ternario (cualitativo) correspondiente a la separación que se muestra en la Figura 3.29.

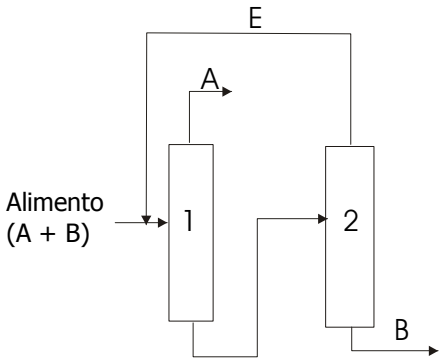
En la destilación azeotrópica heterogénea se busca un tercer componente que forme un azeótropo heterogéneo binario o ternario. El vapor de cabeza de la primera columna está próximo a la composición del azeótropo y cuando condensa, se forman dos fases líquidas que se separan en un decantador. Tras la separación, la fase rica en disolvente se devuelve a la columna como reflujo y la otra fase se pasa a una segunda columna para su posterior separación. Dado que, normalmente ambas fases quedan en distintas regiones de destilación, no existen tantas restricciones como para la destilación azeotrópica homogénea. Así, los componentes a separar no han de quedar necesariamente en la misma región de destilación.

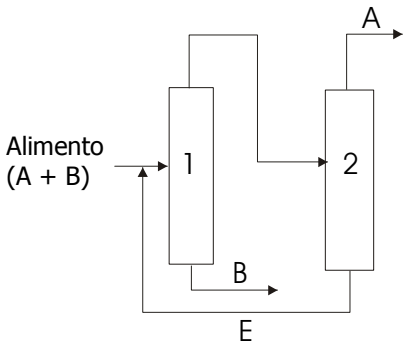
En este tipo de operaciones es preferible restringir la existencia de dos fases líquidas únicamente al decantador. Para evitar la formación de dos fases líquidas en los pisos superiores de las columnas, la composición del vapor que abandona la cabeza de la columna ha de ser tal que el líquido en equilibrio quede fuera de la región heterogénea. Es decir, las composiciones del vapor han de cumplir las siguientes condiciones: a) forma dos fases líquidas cuando condensa y que b) está en equilibrio con una fase líquida homogénea. El mantenimiento de ambas propiedades restringe la composición del vapor de cabeza de la columna de destilación azeotrópica a una pequeña región del diagrama ternario.

Grupo 1

Alimento binario:
A = L
B = H
E = agente de separación = I

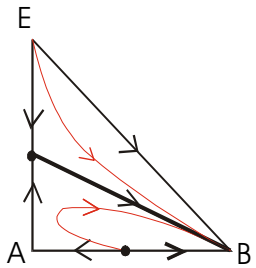


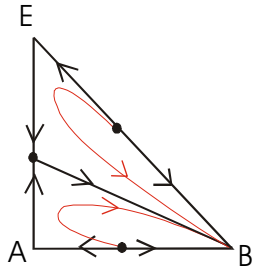




Grupo 2

Alimento binario:
A = I
B = H
E = agente de separación = L





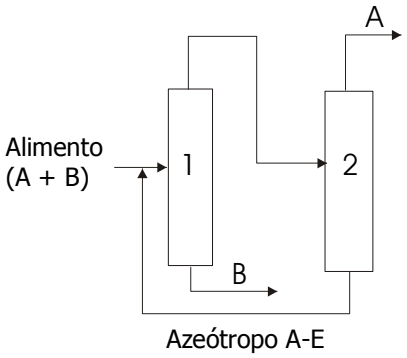


Figura 3.31. Ejemplos de secuencias de columnas para destilación azeotrópica homogénea.

En la Figura 3.32 se muestran sistemas cuyos mapas de curvas de residuo son compatibles con un proceso de destilación azeotrópica heterogénea. En la Figura 3.33 se presenta un ejemplo de una secuencia de dos columnas para la separación del azeótropo agua-etanol por destilación azeotrópica, en este caso mediante la adición de tolueno: el alimento, F, entra a la columna mezclado con la corriente de recirculación procedente del decantador, S_1. La mezcla de ambas corrientes es un punto que se encuentra en la recta de unión S_1-F (M_1) y, en la primera columna, se separa en agua prácticamente pura y en un destilado rico en etanol y muy pobre en tolueno, D_1. El destilado de la primera columna, D_1, junto con el producto recirculado desde el decantador (S_2) (punto de mezcla M_2) se separa en la segunda columna en el residuo B_2, consistente en etanol prácticamente puro, y el destilado D_2 cuya composición es la del azeótropo ternario y que, al condensar, produce las dos fases líquidas en equilibrio S_1, rica en agua y que se recircula en el alimento de la primera columna, y S_2, rica en tolueno que se recircula en el alimento de la segunda columna.

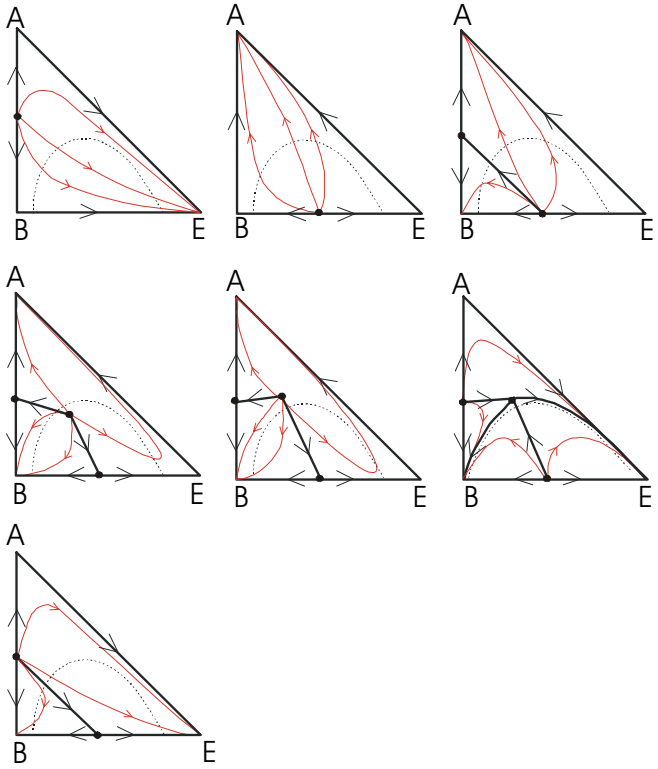


Figura 3.32. Mapas de curvas de residuo compatibles con secuencias de destilación azeotrópica heterogénea.

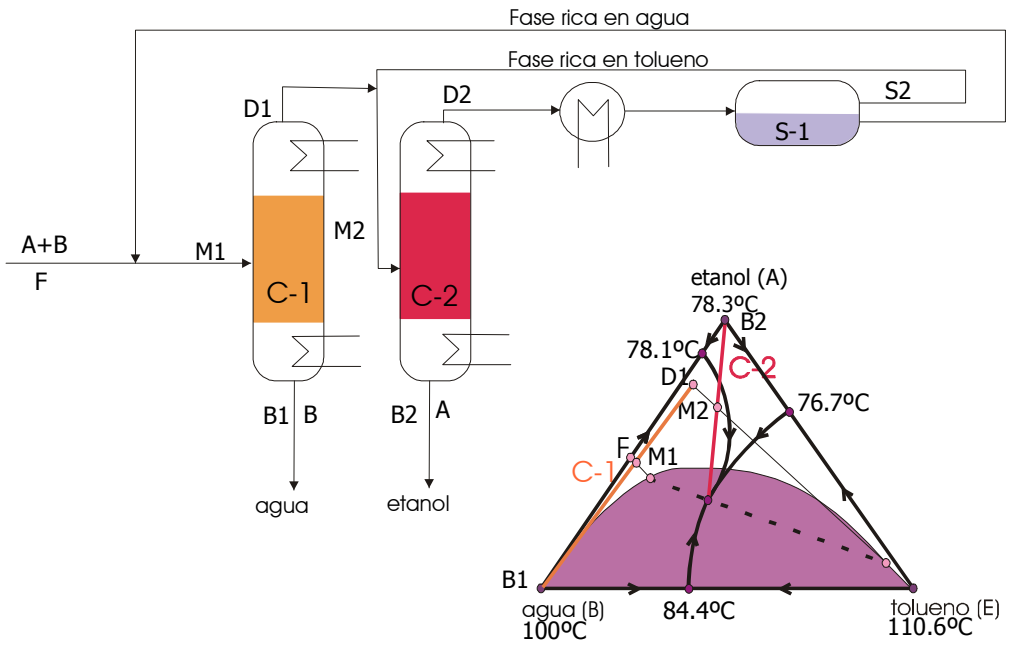


Figura 3.33. Separación de la mezcla etanol-agua utilizando tolueno como agente de separación mediante una secuencia de dos columnas de destilación y un decantador.

Bibliografía

- Stichmair, J.G.; Fair, J.R., "Distillation", Willey-VCH, New York, 1998
- Seader, J.D.; Henley, J.H.; "Separations Process Principles", John Willey &
- Doherty, M.F., "Azeotropic distillation has a unique explicit solution", Chem. Eng. Sci., 39(5), 1885-1889, 1984
- Doherty, M.F.; Caldarola, G.A., "Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 3. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations", Ind. Eng. Chem. Fund., 24, 474-485, 1985
- Wahnschafft, O.M.; Koehler, J.W.; Blass, E.; Westerberg, A.W., "The product composition regions of single-feed azeotropic distillation columns", Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 2345-2362
- Gómez, A., Ruiz, F., Marcilla, A, Reyes, J., Menargues, S., "Diseño de la separación de mezclas ternarias (i). Conceptos gráficos del equilibrio entre fases; (y ii). Aplicación de conceptos gráficos a la separación de mezclas azeotrópicas". Ingeniería Química, 377, 219-229 y 379, 253-262 (2001).
- Doherty, M.F. & Malone, M.F., *"Conceptual Desing of Distillation System"*. McGraw-Hill. Chem. Eng. Series. New York (2001).

- Bekiaris, N., Meski, G.A., Morari, M., "Multiple steady status in heterogeneous azeotropic distillation", Ind. Eng. Chem. Res., 35, 207-227, 1996.