

APLICACIÓN DE CONCEPTOS GRÁFICOS DEL EQUILIBRIO ENTRE FASES AL DISEÑO DE OPERACIONES DE SEPARACIÓN DE MEZCLAS TERNARIAS. PARTE II

A. Gómez*, F. Ruiz, A. Marcilla, J.A. Reyes-Labarta, S. Menargues

Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Alicante.

Apdo. de correos nº 99. 03080 Alicante. e-mail: amparo.gomez@ua.es

Resumen

En este trabajo se completa la serie de dos artículos en la que se ofrece una revisión de la aplicación de los mapas de curvas de residuo y mapas de líneas de destilación para determinar las regiones de posibles productos en la separación de mezclas ternarias no ideales (azeotrópicas). Con este objetivo, se discuten los criterios para establecer los límites de dichas regiones, a reflujo total y a razón de reflujo finita, y se presentan ejemplos que muestran la aplicación de estos conceptos en la síntesis de secuencias de columnas de destilación para separar mezclas azeotrópicas.

INTRODUCCIÓN

El conocimiento de las propiedades del equilibrio líquido-vapor (L-V) y líquido-líquido-vapor (L-L-V) en sistemas ternarios, así como de la estructura de los diagramas de equilibrio correspondientes, es indispensable para el estudio de los procesos de destilación y, particularmente, de la destilación azeotrópica homogénea y heterogénea. Numerosos autores^[1-36] han estudiado los mapas de líneas de destilación con el fin de determinar separaciones viables mediante destilación, poniendo de manifiesto tanto el interés que estos procesos despiertan dentro del campo de las operaciones de separación, como su actualidad. En el primer artículo de esta serie se abordó el estudio de los mapas de curvas de residuo y de los mapas de líneas de destilación como herramienta de representación del equilibrio L-V y se destacó su utilidad con vistas a la identificación de las regiones de posibles productos para la separación de mezclas ternarias.

Se define una **curva de residuo** como el lugar geométrico de las composiciones del líquido remanente en la caldera en una destilación simple abierta diferencial. Es decir, representa la evolución de la composición del residuo sobre el diagrama ternario de composición, en una destilación de este tipo. Se puede demostrar que una curva de residuo representa el perfil de composición en una columna de relleno operando a reflujo total. Por otro lado, una **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. En los mapas de curvas de residuo (y de líneas de destilación) de sistemas azeotrópicos pueden encontrarse diferentes **regiones de destilación**, debidas a la existencia de distintas tendencias en las propias curvas de residuo (y de las líneas de destilación). En este sentido, las curvas de residuo contenidas en cada una de estas regiones parten del mismo punto (representativo de un componente puro o de un azeótropo cuyo punto de ebullición corresponde a un mínimo local) y terminan en el mismo punto (punto de ebullición máximo local). Estas regiones de destilación están separadas entre sí por distintas **fronteras de destilación** y se deben a cambios en la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla.

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^[8,17,23,25-27,30,32,35,36] y en el diseño de síntesis de columnas^[1-5,7,9-11,16,18-21,24,29-31,33,34].

Las ideas que se exponen a continuación se encuentran recogidas de forma excelente en las obras de Stichlmair y Fair^[37] y de Seader y Henley^[38], que incluyen los últimos avances realizados dentro de este campo, y que son de gran utilidad para el desarrollo de cursos avanzados de Operaciones Básicas de Separación, así como en los trabajos de Wahnschafft et al.^[21], Stichlmair y Herguijuela^[22] y Widagdo y Seider^[25].

REGIONES DE SEPARACIÓN PARA LA DESTILACIÓN TERNARIA

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 1 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.

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 2 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 2 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 interseca 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.

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, 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 está 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. 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 4a).

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 4b.

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 4c.

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 4d).

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 5 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.

El procedimiento descrito puede aplicarse a cualquier tipo de diagramas, tal y como se ilustra en la Figura 5 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 6. 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 6 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 .

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.

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 (ec. 1), 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 7,

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

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 alineados.

Por otro lado, si además se tiene en cuenta que, tal y como se vio en la parte I de este trabajo, 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 8 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 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.

Wahnschafft et al.^[21] presentan un análisis muy completo de la determinación de los productos posibles en la rectificación ternaria, a razón de reflujo finita, en el que hacen 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. Así, por ejemplo, establecen de forma clara que 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 8 se ha representado la región de perfiles de agotamiento asociados con un residuo B. Según esto, los citados autores^[21] proponen un criterio que establece que la 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, ha de haber un cierto solapamiento entre las regiones que contienen a los perfiles de agotamiento y de enriquecimiento. En la Figura 9a 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 9b se muestra un ejemplo en que la separación sería 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.^[21] 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. Así, establecen 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 10, 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 10, 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.

Según lo anterior, en un sistema ideal, para determinar las regiones de productos posibles, 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 también hay que considerar las curvas correspondientes al funcionamiento de la columna a reflujo total. Según Wahnschafft et al.^[21], dependiendo de que el alimento esté situado en las proximidades del lado convexo o del lado cóncavo de la frontera, la condición limitante para la operación se encontrará a razones de reflujo elevadas o bajas, y la curva a considerar para la determinación de las regiones de productos viables será la curva de residuo o la curva de puntos de conjunción.

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 frecuencia 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 11 se muestra un ejemplo típico: la separación de una mezcla de etanol y agua utilizando benceno como agente de separación^[39]. 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 12) 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 12 (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 13 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 sillars (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 14 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^[38]. 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.

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 reflujó 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) estar en equilibrio con una fase líquida homogénea, están restringidas a una pequeña región del diagrama ternario.

En la Figura 15 se muestran sistemas cuyos mapas de curvas de residuo son compatibles con un proceso de destilación azeotrópica heterogénea. En la Figura 16 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.

CONCLUSIONES

Los mapas de curvas de residuo y los mapas de líneas de destilación constituyen una herramienta de gran utilidad a la hora de realizar estimaciones preliminares de las regiones de composiciones de los productos posibles en la destilación de mezclas ternarias no ideales azeotrópicas. Los productos obtenidos en un proceso de rectificación deben satisfacer las siguientes condiciones:

- a) Han de cumplir el balance de materia con el alimento (es decir, 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 desarrollado dentro de la columna.

Puesto que a reflujo total, el perfil de la columna coincide con una sección de una línea de destilación, resulta evidente la utilidad de los mapas de líneas de destilación en las etapas previas al diseño de operaciones de separación por destilación de mezclas ternarias. Éstos resultan imprescindibles para poder establecer de forma realista el tipo de productos que se va a obtener y así poder especificar el porcentaje de separación correspondiente. La superposición de las rectas de balance de materia sobre estos mapas permite delimitar fácilmente las regiones de productos posibles a reflujo total, que proporcionan una buena aproximación de dichas regiones a razón de reflujo finita.

Por otro lado, las denominadas curvas de puntos de conjunción representan situaciones en que la columna está operando a reflujo mínimo, es decir, donde se requieren infinitas etapas para conseguir la separación deseada. Estas curvas deben ser también tenidas en cuenta para la determinación de las regiones de productos viables a razón de reflujo finita.

La aplicación de estos conceptos gráficos para la planificación de secuencias de columnas adecuadas para llevar a cabo la separación de mezclas azeotrópicas permite seleccionar las mezclas ternarias cuyos mapas de curvas de residuo son coherentes con operaciones de este tipo, y determinar las posibles secuencias de columnas. La utilidad del procedimiento se muestra mediante su aplicación a un ejemplo clásico.

Nomenclatura

A, B, E	Componentes de una mezcla binaria. E es el agente de separación.
B	Caudal de residuo o punto representativo del residuo en una columna de rectificación.
B_i	Caudal del residuo i o punto representativo del residuo i en una columna de rectificación.
C-1, C-2	Columnas que componen una secuencia de destilación azeotrópica.
D	Caudal de destilado o punto representativo del destilado en una columna de rectificación.
D_i	Caudal de destilado i o punto representativo del destilado i en una columna de rectificación.
F	Caudal de alimento o punto representativo del alimento en una columna de rectificación.
F_i	Caudal de alimento i o punto representativo del alimento i en una columna de rectificación.
H	Componente menos volátil de una mezcla ternaria.
I	Componente de volatilidad intermedia en una mezcla ternaria.
L	Componente más volátil de una mezcla ternaria.
L_i	Caudal de líquido que abandona la etapa i en una columna de destilación.
M_i	Alimento consistente en la mezcla de dos corrientes.
P	Presión.
S_i	Fases líquidas en equilibrio procedentes de condensar el vapor de cabeza en una columna de destilación azeotrópica.
S-1	Líquido heterogéneo formado por las fases S_1 y S_2 .
V_i	Caudal de vapor que abandona la etapa i en una columna de destilación.
x	Fracción molar en una mezcla líquida.
x_D	Fracción molar en el destilado líquido
x_i	Fracción molar de componente i en una fase líquida.
$x_{i,j}$	Fracción molar de componente i en la fase líquida procedente de la etapa j en una columna de rectificación.
x_F	Fracción molar de componente i en el líquido en equilibrio con el alimento.
y	Fracción molar en un vapor.
y_D	Fracción molar en el destilado vapor.
y_i	Fracción molar de componente i en una fase vapor.
$y_{i,j}$	Fracción molar de componente i en la fase vapor procedente de la etapa j en una columna de rectificación.
y_F	Fracción molar de componente i en el vapor en equilibrio con el alimento.

Bibliografía

1. Van Dongen, D.B.; Doherty, M.F., "On the dynamics of distillation processes V" Chem. Eng. Sci. 1984, 39 (5), 883-892
2. Doherty, M.F., "Azeotropic distillation has a unique explicit solution", Chem. Eng. Sci. 1984, 39(5), 1885-1889
3. Doherty, M.F.; Calderola, G.A., "Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 3. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations", Ind. Eng. Chem. Fund. 1985, 24, 474-485
4. Pham, H.N.; Ryan, P.J.; Doherty, M.F., "Design and minimum reflux for heterogeneous azeotropic distillation columns", AIChE J. 1989, 35 (10), 1585-1591
5. Ryan, P.J.; Doherty, M.F., "Design/Optimisation of ternary heterogeneous azeotropic distillation sequences", AIChE J. 1989, 35 (10), 1592-1601
6. Bernot, C.; Doherty, M.F.; Malone, M.F., "Patterns of composition change in multicomponent batch distillation", Chem. Eng. Sci. 1990, 45 (5), 1207-1221
7. Pham, H.N.; Doherty, M.F., "Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations-I. Heterogeneous phase diagrams", Chem. Eng. Sci. 1990 45 (7), 1823-1836
8. Rovaglio, M.; Doherty, M.F., "Dynamics of heterogeneous azeotropic distillation columns", AIChE J. 1990, 36 (1), 39-52
9. Pham, H.N.; Doherty, M.F., "Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations-II. Residue curve maps", Chem. Eng. Sci. 1990, 45 (7), 1837-1843
10. Pham, H.N.; Doherty, M.F., "Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations-III. Column sequences", Chem. Eng. Sci. 1990, 45 (7), 1845-1854
11. Foucher, E.R.; Doherty, M.F.; Malone, M.F., "Automatic screening of entrainers for homogeneous azeotropic distillation", Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 760-772
12. Fidkowski, Z.T.; Malone, M.F.; Doherty, M.F., "Nonideal multicomponent distillation: Use of bifurcation theory for design", AIChE J. 1991, 37 (12), 1761-1779
13. Venimadhavan, G.; Buzad, G.; Doherty, M.F.; Malone, M.F., "Effect of kinetics on residue curve maps for reactive distillation", AIChE J. 1994, 40 (11), 1814-1824
14. Wasykiewicz, S.K.; Sridhar, L.N.; Doherty, M.F.; Malone, M.F., "Global stability analysis and calculation of liquid-liquid equilibrium in multicomponent mixtures", Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 1395-1408
15. Wasykiewicz, S.K.; Doherty, M.F.; Malone, M.F., "Computing All Homogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures", Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 4901-4912
16. Prokopakis, G.J.; Seider, W.D., AIChE J. 1983, 29 (1), 49-60
17. Jacobsen, E.W.; Skogestad, S., "Multiple steady states in ideal two-product distillation", AIChE J. 1991, 37 (4), 499-511
18. Widagdo, S.; Seider, W.D.; Sebastian, D.H., "Dynamic analysis of heterogeneous azeotropic distillation", AIChE J. 1992, 38 (8), 1229-1242
19. Laroche, L.; Bekiaris, N.; Andersen, H.W.; Morari, M., "The curious behavior of homogeneous azeotropic distillation-Implications for entrainer selection", AIChE J. 1992, 38 (9), 1309-1328
20. Laroche, L.; Bekiaris, N.; Andersen, H.W.; Morari, M., "Homogeneous azeotropic distillation: Separability and flowsheet synthesis", Ind. Eng. Chem. Res. 1992, 31, 2190-2209
21. 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
22. Stichlmair, J.G. and Herguiguera J.R., AIChE J. 1992, 38(10), 1523-1535
23. Bekiaris, N.; Meski, G.A.; Radu, C.M.; Morari, M., "Multiple steady states in homogeneous azeotropic distillation", Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 2023-2038
24. Bossen, B.S.; Jørgensen, S.T.; Gani, R., "Simulation, design, and analysis of azeotropic distillation operations", Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 620-633
25. Widagdo, S.; Seider, W.D., "Azeotropic distillation", AIChE J. 1996, 42 (1), 96-130
26. Sridhar, L.N., "Analysis of two-stage heterogeneous separation processes", AIChE J. 1996, 42 (10), 2761-2764

27. Bekiaris, N.; Meski, G.A.; Morari, M., "Multiple steady states in homogeneous azeotropic distillation", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 207-227
28. Lee, F.M.; Gentry, J.C., "Don't overlook extractive distillation", *Chem. Eng. Progress*, oct. 1997, 56-64
29. Pelkonen S.; Kaesemann, R.; Górak, A., "Distillation lines for multicomponent separation in packed columns: Theory and comparison with experiment", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 5392-5398
30. Güttinger, T.E.; Dorn, C.; Morari, M., "Experimental study of multiple steady states in homogeneous azeotropic distillation", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 794-802
31. Safrit, B.T.; Westeberg, A.W., "Algorithm for Generating the Distillation Regions for Multicomponent Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 1827-1840
32. Müller, D.; Marquardt, W., "Experimental Verification of Multiple Steady States in heterogeneous Azeotropic Distillation", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 5410-5418.
33. Lelkes, Z.; Lang, P.; Benadda, B.; Moskowicz, P., "Feasibility of Extractive Distillation in a Batch Rectifier", *AIChE J.* 1998, 44(4), 810-822
34. Bausa, J.; Watzdorf, R.V.; Marquardt, W., "Shortcut Methods for Nonideal Multicomponent Distillation: 1. Simple Columns", *AIChE J.* 1998, 44(10), 2181-2198
35. Dorn, C.; Güttinger, T.E.; Wells, G.J.; Morari, M.; Kienle, A.; Klein, E.; Gilles, E.D., "Stabilization of an Unstable Distillation Column", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37, 506-515
36. Lee, M.; Dorn, C.; Meski, G.A.; Morari, M., "Limit Cycles in Homogeneous Azeotropic Distillation", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38, 2021-2027
37. Stichmair, J.G.; Fair, J.R., "Distillation", Wiley-VCH, New York, 1998
38. Seader, J.D.; Henley, J.H.; "Separations Process Principles", John Wiley & Sons, New York, 1998
39. Young, S., *Trans. Chem. Soc.*, 1902, 81, 707

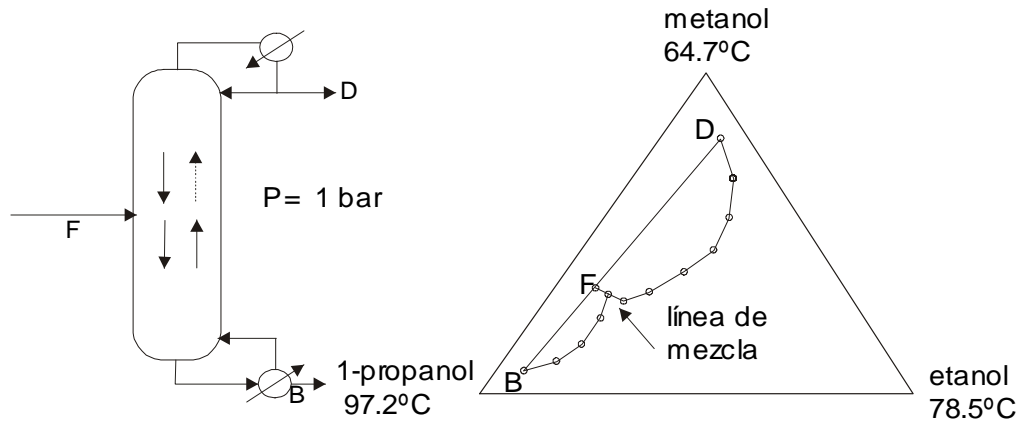


Figura 1. Diagrama ternario correspondiente a la rectificación de una mezcla ternaria a razón de reflujo finita.

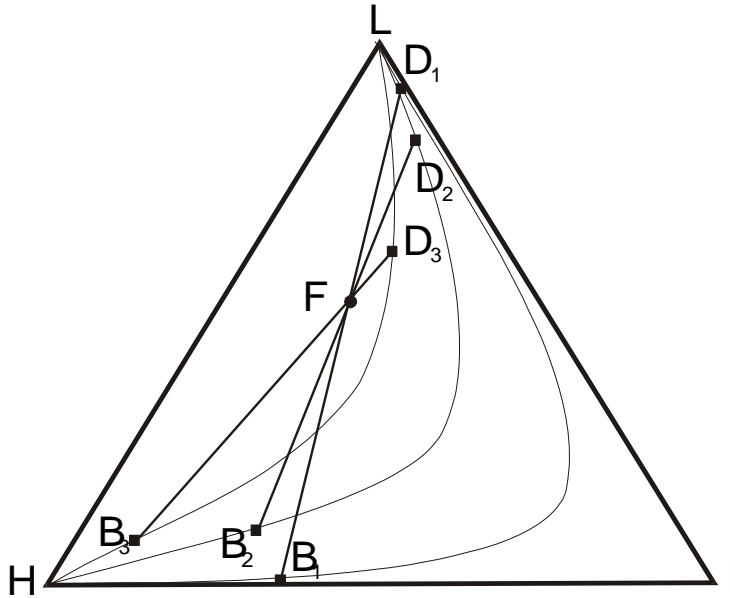


Figura 2. Superposición de las rectas de balance de materia sobre el mapa de curvas de destilación.

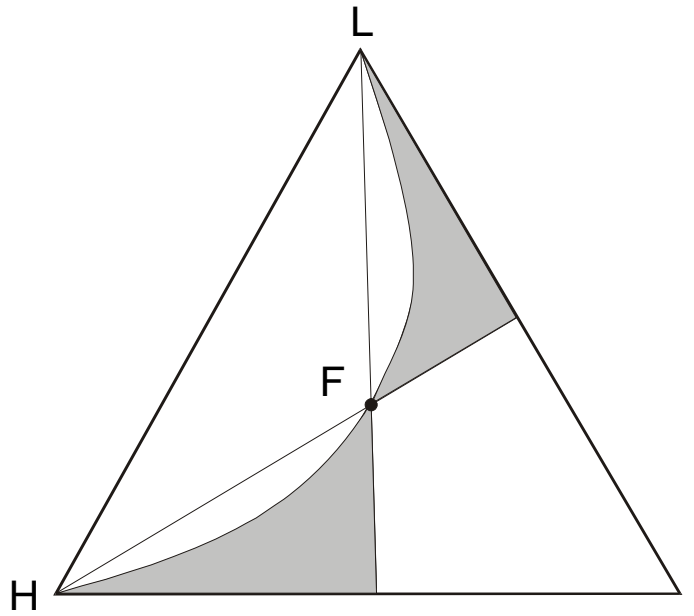


Figura 3. Regiones de productos posibles (sombreadas) para la separación de la mezcla ternaria representada por F, a reflujo total.

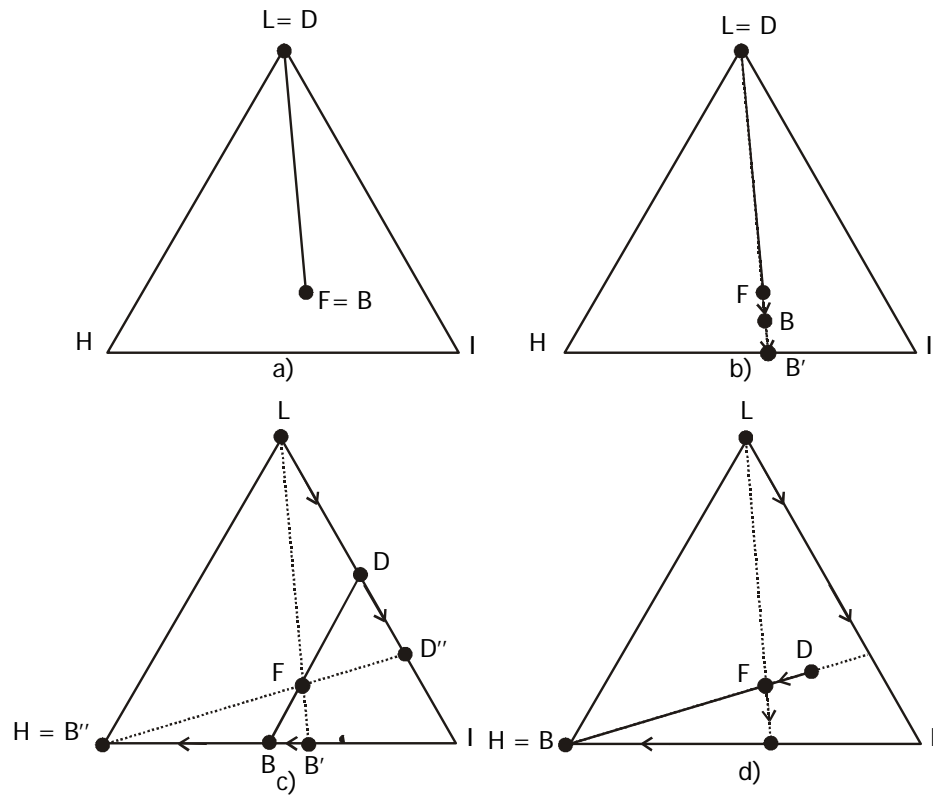


Figura 4. Evolución de los posibles productos de la separación de la mezcla ternaria representada por F.

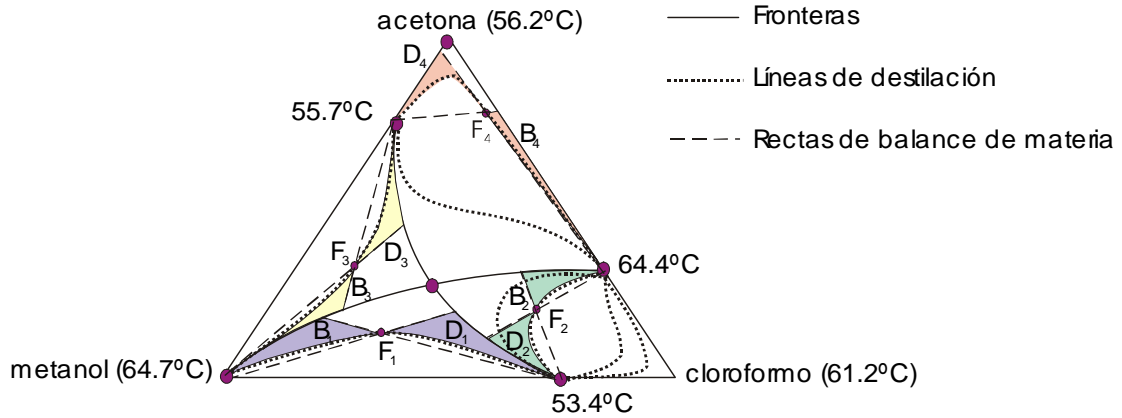


Figura 5. Regiones de destilación (sombreadas) a reflujo total para cuatro alimentos distintos correspondientes a una mezcla ternaria altamente no ideal.

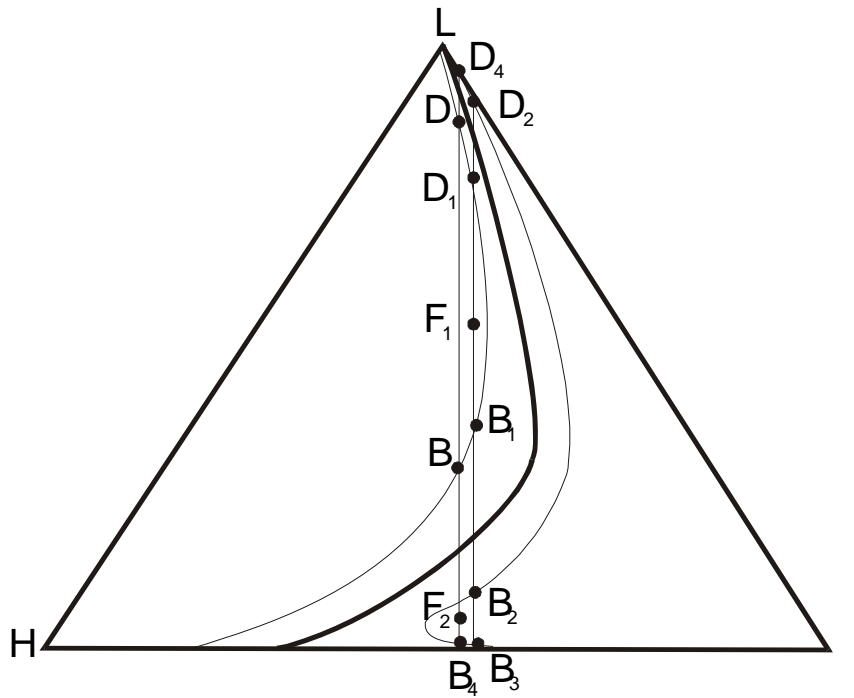


Figura 6. Caso particular en el que la gran curvatura de la frontera de destilación permite obtener productos pertenecientes a una región de destilación distinta de la del alimento de procedencia.

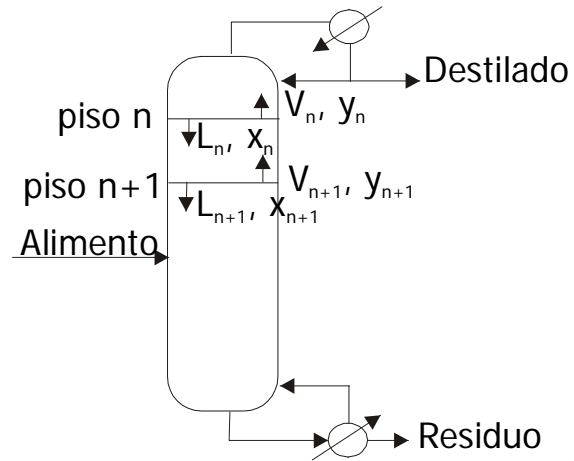


Figura 7. Representación esquemática de una columna de rectificación convencional.

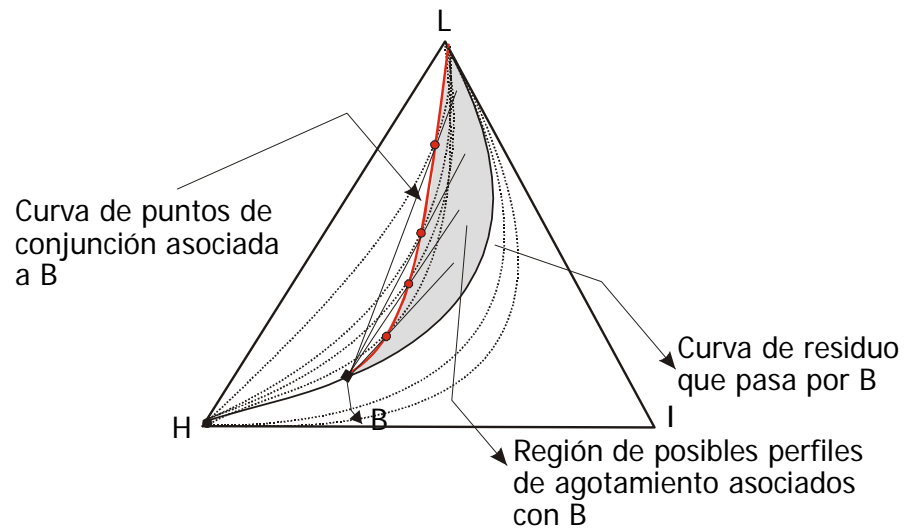


Figura 8. Obtención de los puntos de conjugación del residuo y de la curva de puntos de conjugación correspondiente.

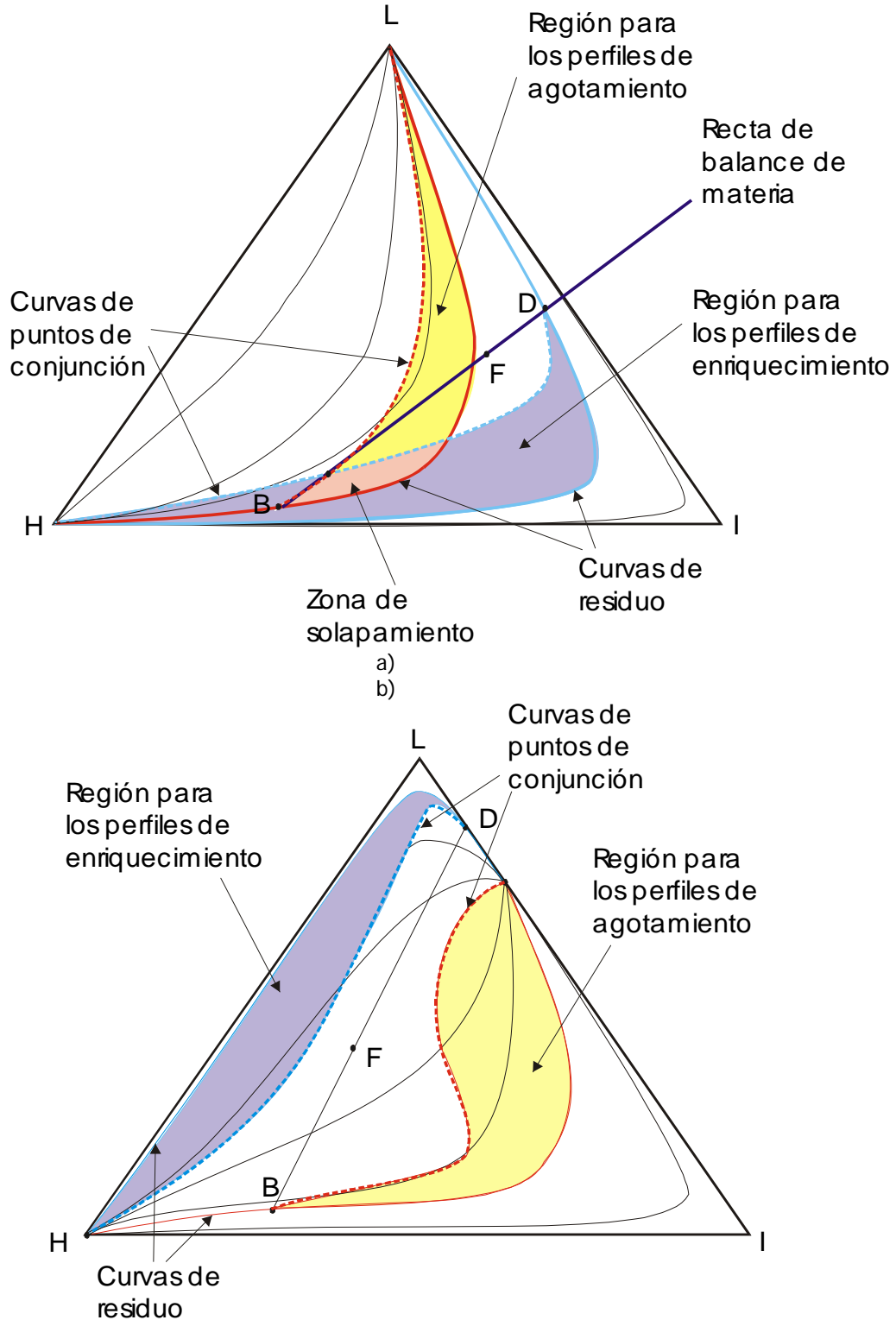


Figura 9. Ejemplos de aplicación de criterio de Wahnschafft et al.^[21] para la viabilidad de la separación de una mezcla ternaria. a) Separación viable; b) Separación inviable.

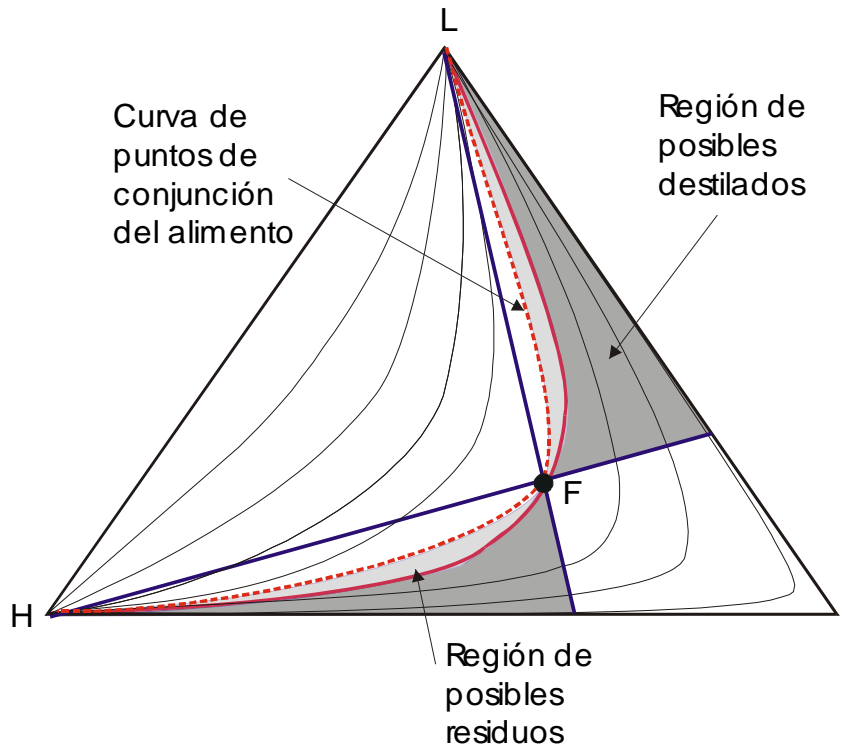


Figura 10. Regiones "absolutas" para los productos posibles en la separación de una mezcla ternaria ideal en una columna de destilación convencional.

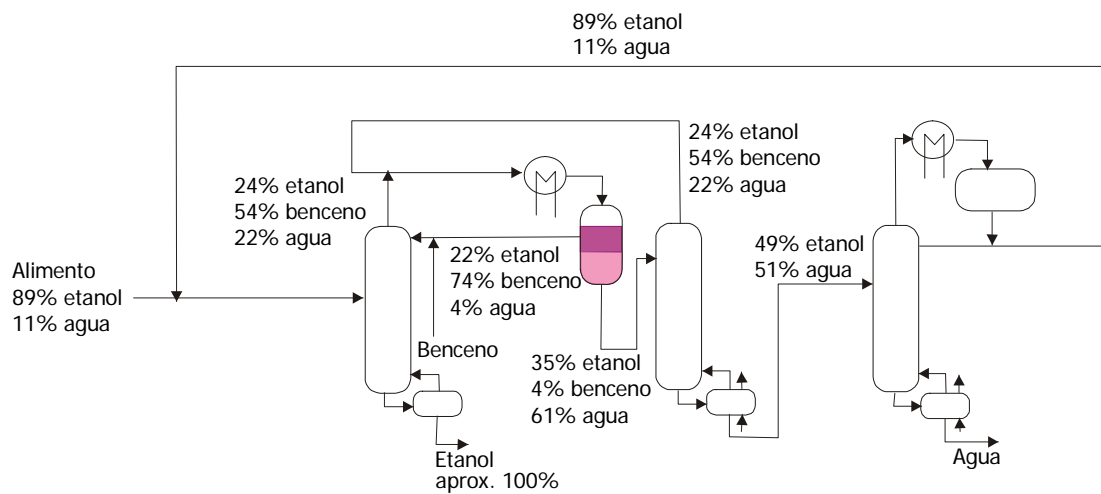


Figura 11. Destilación azeotrópica para la separación de etanol y agua utilizando benceno como agente de separación. Las composiciones se dan en porcentajes molares.

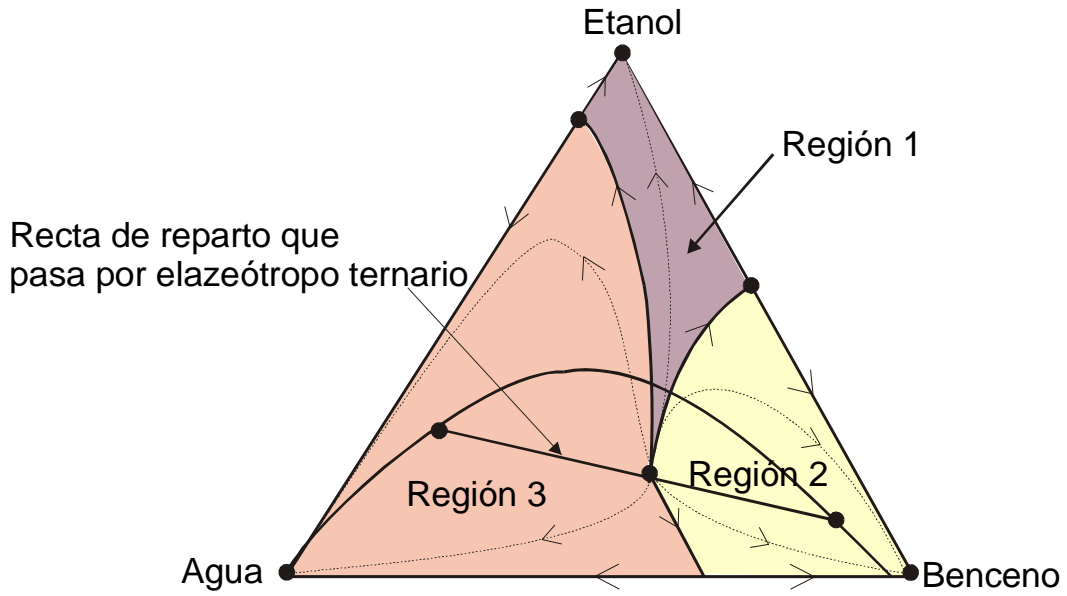


Figura 12. Mapa de curvas de residuo correspondiente al sistema agua-etanol-benceno.

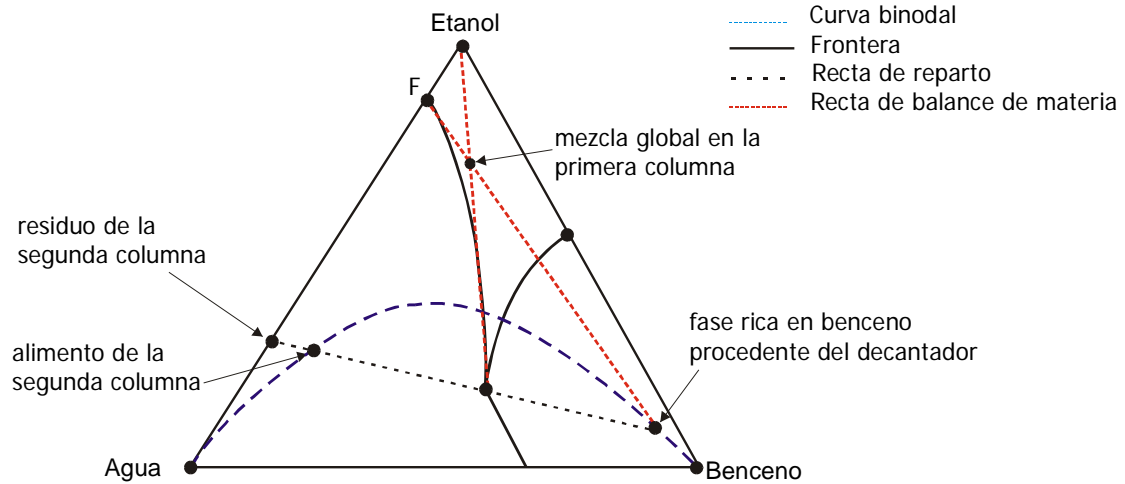


Figura 13 Diagrama ternario (cualitativo) correspondiente a la separación que se muestra en la Figura 12.

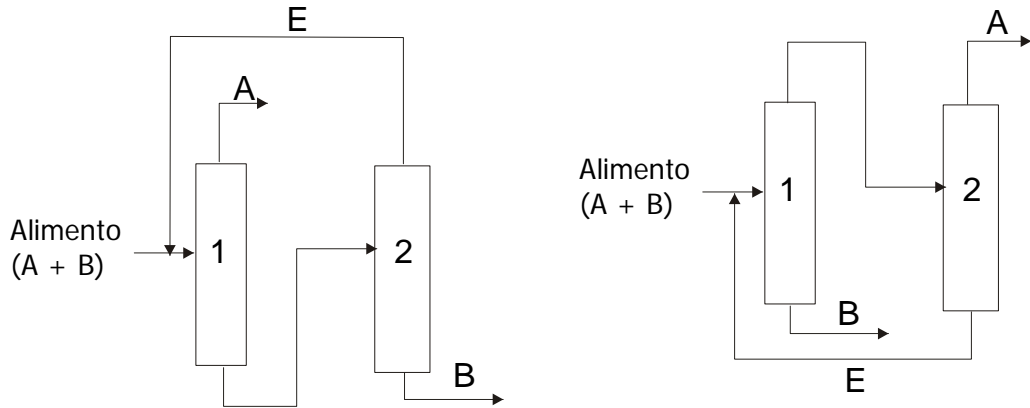
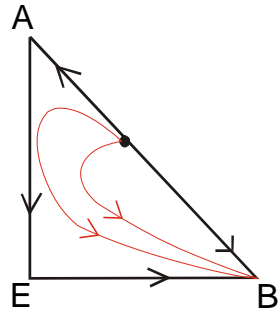
Grupo 1

Alimento binario:

A = L

B = H

E = agente de separación = I



Grupo 2

Alimento binario:

A = I

B = H

E = agente de separación = L

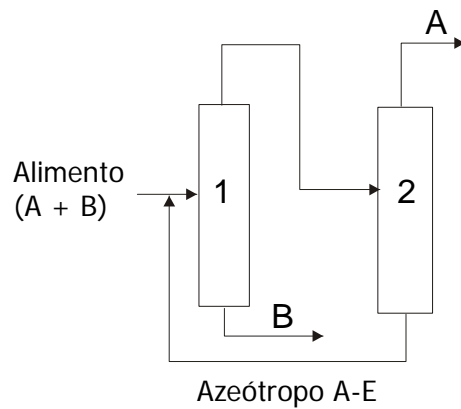
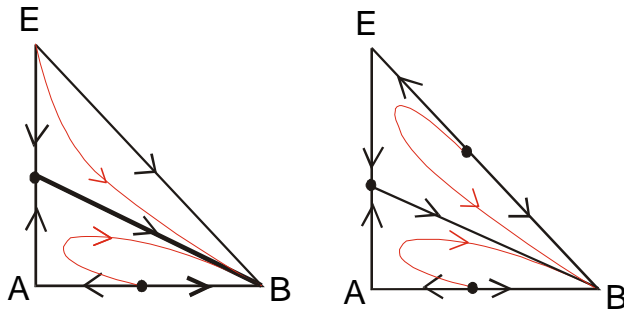


Figura 14. Ejemplos de secuencias de columnas para destilación azeotrópica homogénea.

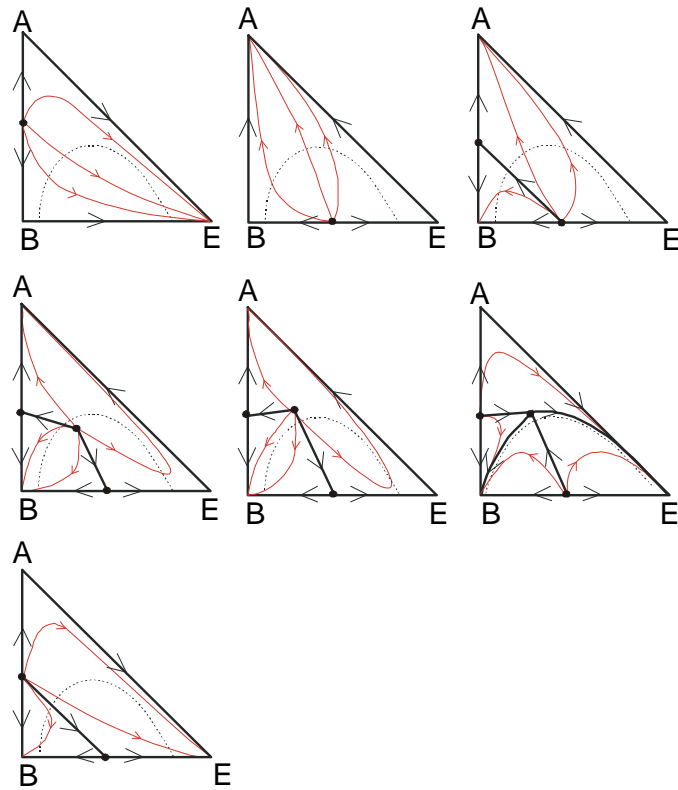


Figura 15. Mapas de curvas de residuo compatibles con secuencias de destilación azeotrópica heterogénea.

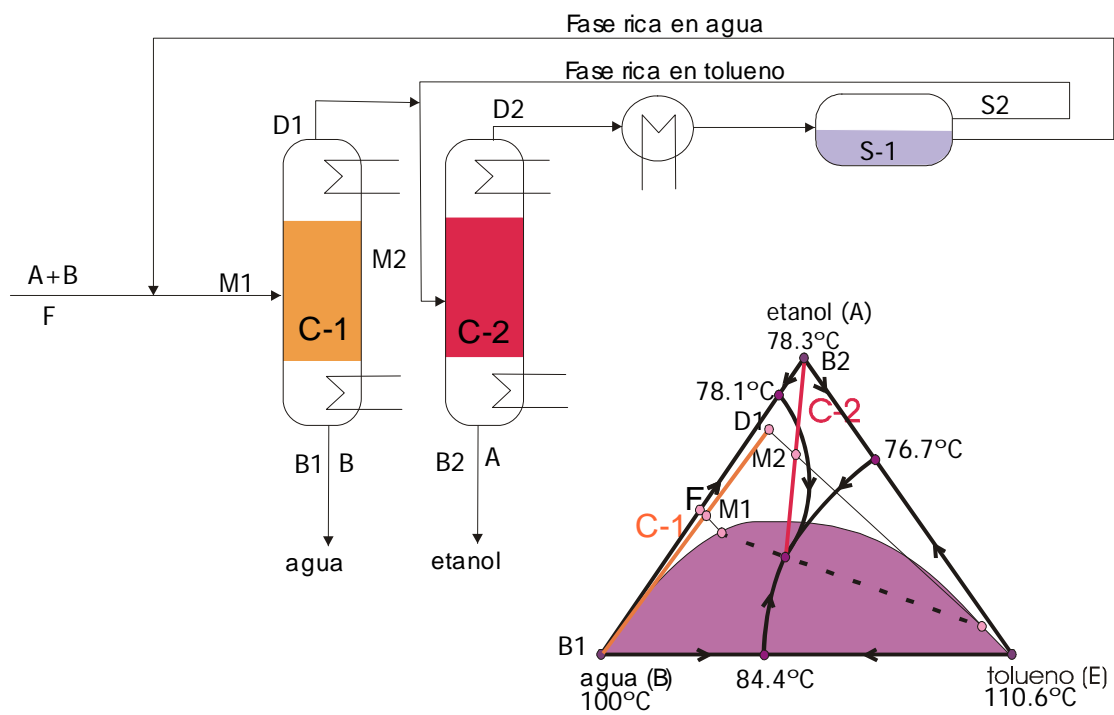


Figura 16. Separación de la mezcla etanol-agua utilizando tolueno como agente de separación mediante una secuencia de dos columnas de destilación y un decantador.