

PERRY

MANUAL DEL INGENIERO QUÍMICO

SEXTA EDICIÓN



TOMO IV



atómico entre paréntesis corresponden al valor del isótopo más estable.

Los valores del peso atómico entre paréntesis corresponden al valor de

TP155
P4779
R 2866 286



PERRY MANUAL DEL INGENIERO QUÍMICO

Sexta edición
(Tercera edición en español)

Tomo IV

COMPRA



RECIBIDO

30 NOV 1999

Preparado por un equipo
de especialistas bajo la
dirección editorial de

Robert H. Perry
Editor (fallecido)

Don W. Green
Editor

Conger-Gabel Professor of Chemical and
Petroleum Engineering
University of Kansas

James O. Maloney

Editor Asistente
Professor of Chemical Engineering
University of Kansas

McGRAW-HILL

MÉXICO • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA • LISBOA • MADRID • NUEVA YORK
PANAMÁ • SAN JUAN • SANTAFÉ DE BOGOTÁ • SANTIAGO • SÃO PAULO
AUCKLAND • HAMBURGO • LONDRES • MILÁN • MONTREAL • NUEVA DELHI • PARÍS
SAN FRANCISCO • SINGAPUR • ST. LOUIS • SIDNEY • TOKIO • TORONTO

Librería Audérez
991000006
B-159.445.2-(6 vol.)

Contenido

Si desea el contenido más detallado, véase la página del inicio de cada sección. También puede remitirse al índice alfabético al final de este Manual del Ingeniero Químico.

	Sección
Tomo I	
Factores de conversión y tablas diversas <i>Don W. Green</i>	1
Matemáticas <i>Arthur E. Hoerl</i>	2
Datos físicos y químicos <i>Peter E. Liley, Robert C. Reid, Evan Buck</i>	3
Tomo II	
Cinética de las reacciones, diseño de reactores y termodinámica <i>Kuang-Hui Lin, Hendrick C. Van Ness, Michael M. Abbott</i>	4
Mecánica de fluidos y de partículas <i>Byron C. Sakiadis</i>	5
Transporte y almacenamiento de fluidos <i>Raymond P. Genereaux</i>	6
Manejo de sólidos a granel y embalaje de sólidos y líquidos <i>Grantges J. Raymus</i>	7
Reducción y aumento de tamaño <i>Richard H. Snow</i>	8
Tomo III	
Utilización, conversión y conservación de los recursos energéticos <i>Richard C. Corey, Ezekail L. Clark</i>	9
Transmisión de calor <i>James G. Knudsen</i>	10
Equipos de transferencia de calor <i>Frank L. Rubin</i>	11
Psicrometría, enfriamiento por evaporación, refrigeración y proceso criogénicos <i>Eno Bagnoli, Robert W. Norris, Thomas M. Flynn, Klaus D. Timmerhaus</i>	12
Tomo IV	
Destilación <i>J. D. Seader</i>	13
Transferencia de masa y absorción de gas <i>William M. Edwards</i>	14
Extracción de líquido-líquido <i>Lanny A. Robbins</i>	15
Adsorción e intercambio iónico <i>Theodore Vermeulen, M. Douglas LeVan</i>	16
Procesos modernos de separación <i>Joseph D. Henry, Jr.</i>	17
Tomo V	
Sistemas líquido-gas <i>J. R. Fair</i>	18
Sistemas líquido-sólido <i>Shelby A. Miller</i>	19
Desecación de sólidos y sistemas gas-sólido <i>Harold F. Porter</i>	20
Sistemas sólido-sólido y líquido-líquido <i>William H. Goldberger, Lanny A. Robbins</i>	21
Tomo VI	
Control de procesos <i>T. C. Wherry, Jerry R. Peebles</i>	22
Materiales de construcción <i>Albert S. Krisher, Oliver W. Siebert</i>	23
Motores eléctricos y auxiliares <i>Frank L. Evans, Jr.</i>	24
Factores económicos de los procesos <i>F. A. Holland</i>	25
Manejo de los desperdicios <i>Anthony J. Buonicore, Louis Theodore</i>	26
Ingeniería bioquímica <i>Henry R. Bungay</i>	27
Índice	vii

Lista de colaboradores

Michael M. Abbott, Ph.D., Department of Chemical and Environmental Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute (Sección 4, Termodinámica)

Charles M. Ambler, B.S.Ch.E. (fallecido), Consultant; Director of Chemical Engineering, Sharples Division, Pennwalt Corporation (Sección 19, Centrífugas)

Robert C. Amero, B.S. (jubilado), Staff Engineer, Gulf Science and Technology Company (Sección 9, Combustibles líquidos, Combustión)

Eno Bagnoli, M.S., Senior Research Associate, E. I. du Pont de Nemours & Co. (Sección 12, Psicrometría)

Richard Barrett, M.S., Projects Manager, Battelle Memorial Institute, Columbus Laboratories (Sección 9, Sistemas de vapor)

Kenneth J. Bell, Ph.D., Regents Professor of Chemical Engineering Oklahoma State University (Sección 10, Diseño térmico de intercambiadores de calor, Condensadores, Recalentadores)

Richard C. Bennett, B.S.Ch.E., Division Manager, Swenson Division, Whiting Corp. (Sección 19, Cristalización a partir de solución)

Evan Buck, M.S.Ch.E., Manager-Process Design Data and Thermodynamics, Central Engineering Department, Union Carbide Corporation (Sección 3, Predicción y Correlación de propiedades físicas)

Henry R. Bungay, Ph.D., Professor of Chemical and Environmental Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute (Sección 27, Ingeniería bioquímica)

Anthony J. Buonicore, M.Ch.E., Diplomate, AAEE, President Buonicore-Cashman Associates, Inc. (Sección 26, Manejo de la contaminación del aire)

C. Edward Capes, Ph.D., Senior Research Officer and Head, Chemical Engineering Section, National Research Council, Ottawa, Canada (Sección 8, Aumento de tamaño)

Harold F. Chambers, Jr., Ph.D., Supervisory Mechanical Engineer, Pittsburgh Energy Technology Center, U.S. Department of Energy (Sección 9, Licuefacción del carbón)

Ezekail L. Clark, B.S., Consultant (Sección 9, Gasificación del carbón)

Neil H. Coates, B.S., Department Head, Energy Systems Engineering Department, The MITRE Corporation, Metrek Division (Sección 9, Combustión en lechos fluidificados)

William Corder, M.S., Assistant Vice President, Consolidation Coal Company (Sección 17, Sublimación)

Richard C. Corey, B.S., Department Staff (jubilado) Energy Systems Engineering Department, The MITRE Corporation, Metrek Division (Sección 9, Combustibles sólidos y gaseosos, Combustión, Costos de combustible y energía, Conversión del carbón, Equipos de combustión o cal para procesos, Transporte y regeneración de calor)

B. B. Crocker, S.M., Distinguished Fellow -Engineering, Corporate Engineering Department, Monsanto Company (Sección 18, Separación de fases)

Bruce F. Curran, S.B., Project Manager, Design Division, E. I. du Pont de Nemours & Co. (Sección 6, Recipientes de almacenamiento y proceso)

Donald A. Dahlstrom, Ph.D., Senior Vice President, Research and Development, Eimco Process Equipment Company (Sección 19, Operaciones de sedimentación por gravedad)

J. D. Darji, M.S.Ch.E., Senior Technical Consultant, Infilco Degremont Inc. (Sección 19, Equipos de intercambio de iones y adsorción)

x LISTA DE COLABORADORES

William M. Edwards, Ph.D., Senior Staff Research Engineer, Shell Development Company (Sección 14, Transferencia de masa y absorción de gases)

Robert C. Emmett, Jr., B.S.Ch.E., Senior Process Consultant, Technology and Development, Eimco Process Equipment Company (Sección 19, Operaciones de sedimentación por gravedad)

Frank L. Evans, Jr., B.S.M.E., L.L.B. (fallecido), Editor, *Hydrocarbon Processing*, Gulf Publishing Co. (Sección 24, Unidades motrices para maquinaria de proceso)

J. R. Fair, Ph.D., Professor of Chemical Engineering University of Texas (Sección 18, Contacto gas-líquido)

R. A. Fiedler, B.S., Ch.E., Manager of Applications-Sedimentation Technology, Dorr-Oliver Inc. (Sección 21, Clasificaciones en húmedo)

Thomas M. Flynn, Ph.S., Consultant, Cryogenic Engineering (Sección 12, Procesos criogénicos)

Willard E. Fraize, Sc.D., Senior Energy Systems Engineer, Energy and Resources Division, The MITRE Corporation, Metrek Division (Sección 9, Cogeneración)

Yuan C. Fu, Ph.D., Project Manager, Pittsburgh Energy Technology Center, U.S. Department of Energy (Sección 9, Licuefacción del carbón)

Raymond P. Genereaux, Ch.E. (jubilado), Chemical Engineer, E. I. du Pont de Nemours & Co. (Sección 6, Transporte y almacenamiento de fluidos)

W. M. Goldberger, D.Ch.E., Director of Research and Development, Superior Graphite Company (Sección 21, Sistemas sólido-sólido)

H.A. Grabowski, B.S., Senior Engineering Consultant, C-E Environmental Systems, Combustion Engineering Inc. (Sección 9, Generadores de vapor)

Joseph B. Gray, Ph.D. (jubilado), Senior Consultant Engineering Department, E. I. du Pont de Nemours and Co. (Sección 19, Agitación de suspensiones de partículas de baja viscosidad)

Don W. Green, Ph.D., Conger-Gabel Distinguished Professor of Chemical and Petroleum Engineering, University of Kansas (Sección 1, Factores de conversión y tablas diversas)

C. Fred Gurnham, D. Eng. Sc., Consultant (Sección 19, Exprimido)

C. Addison Hempstead, B.M.E. (jubilado), Senior Design Consultant, E.I. du Pont de Nemours & Co. (Sección 6, Tubería de plantas de proceso)

Joseph D. Henry, Jr., Ph.D., Professor and Chairman of Chemical Engineering, West Virginia University (Sección 17, Cristalización a partir de la fusión, Procesos de separación basados principalmente en la acción en un campo, Procesos modernos)

Nevin K. Hiester, Ph.D., Associate Director, Business Intelligence Program, SRI International (Sección 16, Adsorción e intercambio iónico)

W. S. Winston Ho, Ph.D., Engineering Associate, Exxon Research and Engineering Company (Sección 17, Procesos por medio de membranas)

Arthur E. Hoerl, M.A., Professor Department of Mathematical Sciences, University of Delaware (Sección 2, Matemáticas y estadísticas)

Richard L. Hoglund, M.S., Chemical Engineer, Union Carbide Corporation-Nuclear Division (Sección 17, Procesos de separación por difusión)

F.A. Holland, D.Sc., Ph.D., Chairman, Department of Chemical Engineering, University of Salford, Salford, England; Partner in Salchem Associates, Consulting Engineers (Sección 25, Factores económicos de los procesos)

Arthur D. Holt, Formerly Consultant, Processing Equipment Division, The Jeffrey Manufacturing Co. (Sección 10, Diseño térmico para el procesamiento de sólidos; (Sección 11, Intercambiadores de calor para sólidos)

Hoyt C. Hottel, S.M., Professor Emeritus of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology (Sección 10, Radiación)

- Arthur E. Humprey, Ph. D.**, Provost, Lehigh University (Sección 27, Ingeniería bioquímica)
- Louis J. Jacobs, Jr., M.S.Ch.E.**, Director of Corporate Engineering Division, A. E. Staley Manufacturing Company (Sección 19, Filtración)
- Eric Jenett, M.S.Ch.E.**, Manager Process Engineering, Brown & Root, Inc. (Sección 24, Recuperación de potencia de corrientes de líquidos)
- T.L.B. Jepsen, M.S., Min.Proc.**, Metallurgical Process Engineer, Basic, Inc. (Sección 21, Separación de medios densos)
- Brian H. Kaye, Ph.D.**, Professor of Physics and Director of Institute for Fine Particles Research, Laurentian University (Sección 8, Análisis del tamaño de las partículas)
- Gerhard Klein, M.S.**, Research Engineer, Water Technology Center, University of California, Berkeley (Sección 16, Adsorción e intercambio iónico)
- Ronald P. Klepper, B.S.Ch.E.**, Manager, Process Technology, Eimco Process Equipment Company (Sección 19, Operaciones de sedimentación por gravedad)
- Frank S. Knoll, M.S., Min.Proc.**, President, Carpco, Inc. (Sección 21, Separación electrostática)
- James G. Knudsen, Ph.D.**, Professor of Chemical Engineering, Oregon State University (Sección 10, Conducción y convección)
- Albert S. Krisher, B.S.Ch.E.**, Senior Fellow, Monsanto Company (Sección 23, Materiales de construcción)
- Zdzislaw M. Kurtyka, D.Sc.** (fallecido) Formerly, Department of Chemical Engineering, The University of the West Indies, St. Augustine, Trinidad (Sección 13, Azeotropía)
- Robert Lemlich, Ph.D.**, Professor of Chemical Engineering, University of Cincinnati (Sección 17, Métodos de separación mediante burbujas de adsorción)
- M. Douglas Le Van, Ph.D.**, Associate Professor of Chemical Engineering, University of Virginia (Sección 16, Adsorción e intercambio iónico)
- Norman N. Li, Sc.D.**, Director, Separations Research, UOP, Inc. (Sección 17, Procesos por medio de membranas)
- Peter E. Lilley, Ph.D., D.L.C.**, Professor, School of Mechanical Engineering and Center for Information and Numerical Data Analysis and Synthesis, Purdue University (Sección 3, Datos físicos y químicos)
- Kuan-Hui Lin, Ph.D.**, Research Staff Chemical Technology
- John J. McKetta, Ph.D.**, Joe C. Walter Chair, Chemical Engineering, University of Texas (Sección 2, Análisis dimensional)
- Ross E. McKinney, Sc.D.**, N.T. Veatch Professor of Environmental Engineering, University of Kansas (Sección 26, Manejo del agua de desperdicio industrial)
- Patrick M. McNeese, B.S.**, General Manager of Purchasing, Cities Service Oil and Gas Company (Sección 22, Control de procesos)
- James O. Maloney, Ph.D.**, Professor of Chemical Engineering, University of Kansas (Sección 21, Sistemas líquido-líquido)
- Eugene Mezey, Ph.D.**, Senior Chemist, Battelle Memorial Institute, Columbus Laboratories (Sección 9, Calentamiento eléctrico)
- A. W. Michalson, B. S. Min.E.**, President, A. W. Michalson Company (Sección 19, Equipos de intercambio de iones y adsorción)
- Shelby A. Miller, Ph. D.**, Senior Chemical Engineer, Argonne National Laboratory (Sección 19, Lixiviación)
- Charles J.B. Mitchell, B.S.** (jubilado), Principal Consultant, Engineering Service Division, E. I. du Pont de Nemours & Co. (Sección 6, Bombeo de líquidos y gases)
- D. W. Mitchell, Ph.D.**, Technical Director, Carpco, Inc. (Sección 21, Separación electrostática)

xii LISTA DE COLABORADORES

Herbert A. Moak, B.S., Project Engineer, E.I. du Pont de Nemours & Co. (Sección 11, Aislamiento térmico)

Charles G. Moyers, Jr., Ph.D., Principal Engineer, Union Carbide Corporation-Engineering and Technical Services Division (Sección 17, Cristalización a partir de la fusión)

M. Zuhair Nashed, Ph.D., Professor of Mathematics and Professor of Electrical Engineering, University of Delaware (Sección 2, Generalidades sobre matemáticas)

John Newman, Ph.D., Professor of Chemical Engineering, University of California, Berkeley (Sección 17, Separaciones basadas principalmente en la acción en un campo, Teoría de las raciones)

Robert W. Norris, B.S., President Robert W. Norris and Associates, Inc. (Sección 12, Enfriamiento por evaporación, refrigeración)

James Y. Oldshue, Ph.D., Vice President, Mixing Technology, Mixing Equipment Company, Inc. (Sección 19, Agitación de suspensiones de partículas de baja viscosidad)

Carl R. Olson, M.S.E.E., Staff Planning Manager, Industrial Projects Marketing, Westinghouse Electric Corp. (Sección 24, Motores eléctricos y controles de motores)

Bhupendra K. Parekh, Ph.D., Research Specialist, Exxon Minerals Company (Sección 21, Separación de sólidos ultrafinos)

Jerry R. Peebles, M.S., Engineering Associate, Cities Service Oil and Gas Company (Sección 22, Procesos de control)

W.R. Penney, Ph.D., Director of Corporate Process Engineering, A. E. Staley Manufacturing Company (Sección 18, Dispersión de gas en líquido)

Herbert A. Pohl, Ph.D., Professor of Physics, Oklahoma State University (Sección 17, Procesos de separación basados principalmente en la sección en un campo, Electroforesis)

Kent Pollock, Ph.D., Professor of Physics, Oklahoma State University (Sección 17, Procesos de separación, basados principalmente en la acción en un campo, Electroforesis)

Harold F. Porter, B.S. (jubilado), Principal Division Consultant, E.I. du Pont de Nemours and Co. (Sección 20, Dsecación de sólidos y sistemas gas-sólido)

Michael E. Prudich, Ph.D., Research Engineer, Gulf Research and Development Company (Sección 17, Procesos modernos de separación sólido-líquido)

Grantges J. Raymus, M.E., M.S., President, Raymus Associates Incorporated, Packaging Consultants; Adjunct Professor and Assistant Director, Center for Packaging Engineering, Rutgers, The State University of New Jersey (Sección 7, Manejo de sólidos a granel y embalaje de sólidos y líquidos)

Robert C. Reid, Sc. D., Professor, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology (Sección 3, Predicción y correlación de propiedades físicas)

Lanny A. Robbins, Ph.D., Research Scientist, Dow Chemical Company (Sección 15, Extracción de líquidos; Sección 21, editor de la parte: Sistemas líquido-líquido)

Frank L. Rubin, B.A., B.Ch.E., Engineering Consultant, Practical Heat Transfer Consultants (Sección 11, Intercambiadores de calor de casco y tubo)

Byron C. Sakiadis, Ph.D., Senior Research Fellow, Engineering Technology Laboratory, E. I. du Pont de Nemours & Co. (Sección 5, Mecánica de fluidos y de partículas)

Adel F. Sarofim, Sc. D., Professor of Chemical Engineering and Assistant Director, Fuels Research Laboratory, Massachusetts Institute of Technology (Sección 10, Radiación)

George A. Schurr, Ph. D., Consultant E.I. du Pont de Nemours and Co. (Sección 20, Dsecación de sólidos)

J. D. Seader, Ph.D., Professor of Chemical Engineering, University of Utah (Sección 13, Destilación)

Konrad T. Semrau, M.S., Senior Chemical Engineer, SRI International (Sección 20, Separaciones gas-sólido)

Oliver W. Siebert, B.S.M.E., Senior Fellow, Monsanto Company; Adjunct Professor of Mechanical Engineering, Washington University (Sección 23, Materiales de construcción)

J. H. Silberberg, Ph.D., Assistant Director, Texas Petroleum Research Committee, University of Texas (Sección 2, Análisis dimensional)

Charles E. Silverblatt, M.S.Ch.E., Vice President, Technology and Development, Eimco Process Equipment Company (Sección 19, Operaciones de sedimentación por gravedad)

Julian C. Smith, B.Chem., Ch.E., Professor of Chemical Engineering, Cornell University (Sección 19, Selección de un separador sólido-líquido)

Richard H. Snow, Ph.D., Director, National Institute for Petroleum and Energy Research (Sección 8, Reducción y aumento de tamaño)

Thomas C. Sorenson, M.B.A., Min.Eng., President, Galigher Ash Ltd. (Canada) (Sección 21, Flotación)

K.S. Spiegler, Ph.D., Professor of Mechanical Engineering Emeritus, University of California, Berkeley (Sección 17, Procesos de separación basados principalmente en la acción en un campo, Electroforesis)

Guggilam C. Sresty, M.S., Senior Engineer, IIT Research Institute (Sección 8, Equipo de trituración y molienda)

F.C. Standiford, M.S., President E. L. Badger Associates, Inc. (Sección 10, Diseño térmico de evaporadores; (Sección 11, Evaporadores)

Paul L. Stavenger, M.S.Ch.E., Director of Technology, Dorr-Oliver Inc. (Sección 21, Clasificaciones en húmedo)

H. Steen-Johnson, M.S.M.E. (jubilado), Chief Staff Engineer, Elliot Co. (Sección 24, Turbinas de vapor)

D. E. Steinmeyer, M.A., M.S., Manager Engineering, Corporate Engineering Department, Monsanto Company (Sección 18, Dispersiones de líquido en gas)

David Stuhlberg, Ch.E., Heat-Transfer Consultant (Sección 10, Diseño térmico de evaporadores; Sección 11, Serpentes de tanques)

David E. Stutz, B.S., Research Scientist, Batelle Memorial Institute, Columbus Laboratories (Sección 9, Calentamiento eléctrico)

George Tchobanoglous, Ph.D., Professor of Environmental Engineering, University of California at Davis (Sección 26, Manejo de los desperdicios sólidos industriales)

Philip O. Teter, Jr., B.S., Electrical Engineer, Corps of Engineers (Sección 22, Control de procesos)

Rich L. Thelen, B.S., M.E., Vice President, EIE Company, Inc. (Sección 21, Muestreo de sólidos)

Louis Theodore, Sc.D., Professor of Chemical Engineering, Manhattan College (Sección 26, Manejo de los desperdicios)

Klaus D. Timmerhaus, Ph.D., Associate Dean of Engineering, Director of Engineering Research Center, University of Colorado (Sección 12, Procesos criogénicos)

David B. Todd, Ph.D., Technical Director, Plastics Equipment Division, Baker Perkins Inc. (Sección 19, Mezcla de pastas y materiales viscosos)

Robert E. Treybal, Ph.D. (fallecido), Professor and Chairman, Department of Chemical Engineering, University of Rhode Island (Sección 21, Sistema líquido-líquido)

George T. Tsao, Ph.D., Director, Laboratory of Renewable Resource Engineering, Purdue University (Sección 27, Ingeniería bioquímica)

Vincent W. Uhl, Ph.D., Professor of Chemical Engineering, University of Virginia (Sección 10, Recipientes agitados)

Hendrick C. Van Ness, D. Eng., Department of Chemical and Environmental Engineering, Rensselaer Polytechnic Institute (Sección 4, Termodinámica)

xiv LISTA DE COLABORADORES

Theodore Vermeulen, Ph.D., (fallecido), Professor of Chemical Engineering, Faculty Scientist, Lawrence Berkeley Laboratory, and Director of the Water Technology Center, University of California, Berkeley (Sección 16, Adsorción e intercambio iónico)

Edward Von Halle, Ph.D., Chemical Engineer, Union Carbide Corporation-Nuclear Division (Sección 17, Procesos de separación por difusión)

F.A. Watson, M.Sc., Senior Lecturer, Department of Chemical Engineering, University of Salford, Salford, England; Partner in Salchem Associates, Consulting Engineers, (Sección 25, Factores económicos de los procesos)

Ionel Wechsler, M.S.Min. and Met., Vice President, Sala Magnetics, Inc. (Sección 21, Separación magnética)

David F. Wells, B.S., President, David F. Wells and Associates (Sección 20, Sistema de lechos fluidificados)

T.C. Wherry, B.S.E.E., B.S.Ch.E. (jubilado), Vice President, Director of Systems Research, Applied Automation, Inc.; Member Board of Directors (Sección 22, Control de procesos)

J. K. Wilkinson, M.Sc., Senior Lecturer, Department of Chemical Engineering, University of Salford, Salford, England; Partner in Salchem Associates, Consulting Engineers (Sección 25, Factores económicos de los procesos)

Richard E. Worsham, B.S., Region Engineer, Cities Service Oil and Gas Company (Sección 22, Control de procesos)

Roy M. Young, B.S.Ch.E., Process Automation Consultant, R & M Associates, Inc. (Sección 22, Control de procesos)

Prefacio de la sexta edición

En el decenio pasado, la ingeniería química contribuyó, en diversas e importantes maneras, al progreso industrial de todo el mundo. En los métodos de diseño de equipos y procesos se lograron avances considerables. Este progreso se debe, en parte, a factores como el uso cada vez mayor de las computadoras y la disponibilidad de mejores materiales de construcción. El enfoque sobre el aumento de valor de la energía y la necesidad de una mejor administración de los desperdicios fueron factores que también afectaron las decisiones de diseño. Sin embargo, la buena práctica de la ingeniería química aún se basa fundamentalmente en dos aspectos: el empírico y el teórico. Desde la publicación de la quinta edición se realizaron contribuciones importantes en los dos aspectos anteriores. Por este motivo, cada una de las 25 secciones de la quinta edición se revisaron y actualizaron y, en algunas áreas (como por ejemplo, economía, destilación, extracción y absorción), las secciones se volvieron a escribir en su totalidad. Por otra parte, se agregaron dos secciones nuevas para incorporar las tecnologías que surgieron en dicho decenio, es decir, la bioingeniería y la administración de desperdicios.

En el *Manual del Ingeniero Químico* se modificó el método de manejo de unidades. La mayoría de los ingenieros están conscientes que en gran parte del mundo se utilizan las unidades SI; sin embargo, en Estados Unidos todavía se usan las unidades U.S. (pero existe una tendencia definitiva en este país hacia una mayor aplicación de las unidades SI). Con objeto de complacer a los diferentes usuarios, este *Manual del Ingeniero Químico* se ha escrito, hasta donde ha sido posible, en ambos sistemas. Las tablas y figuras que se revisaron de ediciones anteriores, no se volvieron a redactar o dibujar, porque hacerlo no sería práctico. Por lo general, las tablas y figuras nuevas se presentan en unidades SI y, en algunos casos, en ambos sistemas de unidades. Sin embargo, en todos los casos, junto con las figuras y tablas se proporcionan los factores de conversión necesarios. Los números que aparecen en el texto se dan tanto en unidades SI como U.S. y las constantes dimensionales que aparecen en varias ecuaciones empíricas también se especifican en ambos sistemas de unidades. En general, los editores consideran que el *Manual del Ingeniero Químico* lo pueden utilizar las personas que trabajan con cualquiera de los dos sistemas de unidades.

Numerosas personas colaboraron en la preparación de esta edición. Los editores agradecen en particular la asistencia de Wanda S. Dekat, Georgea L. de Medina y Guy L. Green, quienes realizaron la tediosa tarea de preparar el índice. La asistencia secretarial de mecanografía estuvo a cargo de Jill A. Schoeling y Ruth R. Sleeper.

Los editores agradecen especialmente las contribuciones de Raymond Genereaux, editor de la sección 6, "Transporte y almacenamiento de fluidos", quien ha sido la única persona que ha participado en la preparación de las seis ediciones del *Manual del Ingeniero Químico*. Se aprecian sus esfuerzos y compromisos en todos estos años de colaboración con el *Manual del Ingeniero Químico*.

La muerte repentina de Bob Perry, durante la preparación de esta edición, fue una pérdida irreparable. Él estaba profundamente comprometido con la continuación del *Manual del Ingeniero Químico* y la calidad representada por la tradición de este libro. Se le extraña.

De igual manera lamentamos la pérdida de Frank L. Evans Jr. y Theodore Vermeulen, editores de las secciones 24 y 16, respectivamente, quienes realizaron contribuciones invaluableles al *Manual del Ingeniero Químico*.

DON W. GREEN

Destilación

J. D. Seader, Ph. D., *Professor of Chemical Engineering, University of Utah, Salt Lake City, Utah; Member, American Institute of Chemical Engineers, American Society for Engineering Education, CACHE Committee. (Editor de la sección*)*

Zdzislaw M. Kurtyka, D. Sc., *(Difunto), formerly Department of Chemical Engineering, The University of the West Indies, St. Augustine, Trinidad. (Azeotropía)*

OPERACIONES DE DESTILACIÓN CONTINUA		
Principios generales	13-5	Datos de equilibrio de fases
Concepto de la etapa de equilibrio	13-6	Método de McCabe-Thiele
Operaciones complejas de destilación	13-8	Líneas de operación
Operaciones conexas de separación	13-9	Condición térmica de la alimentación
		Construcción de la etapa de equilibrio
		Construcción de la columna total
		Localización de la etapa de alimentación
		Etapas mínimas
		Reflujo mínimo
		Recalentadores y condensadores intermedios
		Razón óptima de reflujo
		Separaciones difíciles
		Eficiencia de las etapas
		Operaciones diversas
DATOS TERMODINÁMICOS		
Introducción	13-10	
Datos de equilibrio de fase	13-15	
Correlaciones gráficas del valor de K	13-17	
Correlaciones analíticas del valor de K	13-19	
GRADOS DE LIBERTAD Y VARIABLES DE DISEÑO		
Definiciones	13-23	
Análisis de elementos	13-23	
Análisis de unidades	13-24	
Otras unidades y procesos complejos	13-26	
CÁLCULOS DE VAPORIZACIÓN INSTANTÁNEA DE EQUILIBRIO DE ETAPA SIMPLE		
Introducción	13-26	
Punto de burbuja y punto de rocío	13-26	
Vaporización instantánea isotérmica	13-26	
Vaporización instantánea adiabática	13-27	
Otras especificaciones de la vaporización instantánea	13-27	
Vaporización instantánea de tres fases	13-27	
Mezclas complejas	13-27	
MÉTODOS GRÁFICOS PARA DESTILACIÓN BINARIA		
Introducción	13-28	
* Determinadas partes de esta sección se basan primordialmente en el trabajo presentado por Buford D. Smith, editor de esta sección en la quinta edición.		
		Datos de equilibrio de fases
		Método de McCabe-Thiele
		Líneas de operación
		Condición térmica de la alimentación
		Construcción de la etapa de equilibrio
		Construcción de la columna total
		Localización de la etapa de alimentación
		Etapas mínimas
		Reflujo mínimo
		Recalentadores y condensadores intermedios
		Razón óptima de reflujo
		Separaciones difíciles
		Eficiencia de las etapas
		Operaciones diversas
MÉTODOS APROXIMADOS EN LA DESTILACIÓN DE MULTICOMPONENTES		
Introducción	13-36	
Método de Grupo de Smith-Brinkley	13-37	
Ejemplo 1: Cálculo por el método SB	13-37	
Método abreviado de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG)	13-39	
Ejemplo 2: Cálculo por el método FUG	13-40	
Comparación de los métodos SB y FUG	13-41	
Método de Grupo de Kremser	13-41	
Ejemplo 3: Cálculo por el método de Kremser	13-43	
MÉTODOS RIGUROSOS PARA SEPARACIONES TIPO DESTILACIÓN DE MULTICOMPONENTES		
Introducción	13-44	
Método de Thiele-Geddes de etapa por etapa para destilación simple	13-44	
Ejemplo 4: Cálculo por el método TG	13-44	

13-2 DESTILACIÓN

Procedimientos de separación de ecuaciones utilizando el algoritmo de la matriz tridiagonal	13-48
Algoritmo de la matriz tridiagonal	13-49
Método BP para destilación	13-50
Ejemplo 5: Cálculo por el método BP	13-51
Método SR para absorción y agotamiento	13-52
Ejemplo 6: Cálculo por el método SR	13-52
Procedimientos de corrección simultánea	13-53
Método SC de Naphtali-Sandholm	13-53
Ejemplo 7: Cálculo por el método SC de Naphtali-Sandholm	13-55
Eficiencia de la etapa	13-55
DESTILACIÓN POR EXTRACCIÓN	
Introducción	13-56
Procesos de destilación por extracción	13-57
Selección del disolvente	13-58
Diseño de columnas de destilación por extracción	13-59
Ejemplo 8: Cálculo de destilación por extracción	13-60
DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA	
Introducción	13-61
Procesos de destilación azeotrópica	13-61
Azeotropía	13-62
Clasificación general de los azeótropos	13-62
Aspectos comunes del fenómeno de azeotropía	13-67
Intervalo azeotrópico	13-67
Predicción de datos azeotrópicos	13-69
Efecto de la presión sobre la composición azeotrópica	13-73
Selección de un arrastrador	13-73
Diseño de columnas de destilación azeotrópica	13-75
Ejemplo 9: Cálculo de destilación azeotrópica	13-76

DESTILACIÓN DEL PETRÓLEO Y MEZCLAS COMPLEJAS

Introducción	13-76
Caracterización del petróleo y sus fracciones	13-76
Aplicaciones de la destilación del petróleo	13-80
Procedimientos de diseño	13-81
Ejemplo 10: Cálculo por simulación de una torre atmosférica	13-87

DESTILACIÓN POR LOTES

Destilación por lotes simples	13-88
Destilación por lotes con rectificación	13-88
Procedimientos de cálculo aproximado para mezclas binarias	13-89
Rectificación por lotes a reflujo constante	13-90
Rectificación por lotes a composición constante de domo	13-91
Otros métodos operacionales	13-91
Efecto de la retención en la columna	13-92
Procedimientos rigurosos de cálculo basados en computadora	13-92
Ejemplo 11: Cálculo de una destilación intermitente de multicomponentes	13-95
Destilación azeotrópica por lotes	13-97

DESTILACIÓN DINÁMICA

Vaporización instantánea de equilibrio	13-97
Destilación binaria ideal	13-99
Destilación de multicomponentes	13-100

COLUMNAS EMPACADAS

Concepto de unidad de transferencia	13-103

Nomenclatura

Símbolo

A	Factor
A	Area
C	Número
D	Velocidad
E	Desviación
E	Residuo
F	Velocidad
F	Vector
G	Retención
H	Residuo
H	Altura
H	Entalpía
K	Razón (valor)
K _C	Ganancia
K _D	Constante para la
K _d	Razón (valor)
L	Velocidad
M	Residuo
M	Retención
N	Número
N	Número
N _c	Número
N _i	Número
N _m	Número
N _p	Número
N _r	Número
N _v	Número
P	Presión
P ^{sat}	Presión
Q	Velocidad
Q _c	Carga de
Q _r	Carga de
R	Razón de
R _m	Razón de
S	Velocidad
S	Factor de
S	Razón de
T	Temperatura
U	Velocidad lateral

COMPLEJAS

..... 13-76
 13-76
 13-80
 13-81

..... 13-87

..... 13-88

..... 13-88

..... 13-89

..... 13-90

..... 13-91

..... 13-91

..... 13-92

..... 13-92

..... 13-95

..... 13-97

..... 13-97

..... 13-99

..... 13-100

..... 13-103

Nomenclatura y unidades

Símbolo	Definición	Unidades SI	Unidades usuales en Estados Unidos
A	Factor de absorción		
A	Área	m^2	ft^2
C	Número de especies químicas		
D	Velocidad de flujo (gasto) del destilado	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$
E	Desviación del punto de ajuste		
E	Residuo de la expresión del equilibrio de fases	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$
F	Velocidad de flujo (gasto) de alimentación	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$
F	Vector de funciones de etapa		
G	Retención en volumen de líquido	m^3	ft^3
H	Residuo del balance de energía	kW	Btu/h
H	Altura de una unidad de transferencia	m	ft
H	Entalpía	$J/(kg \cdot mol)$	$Btu/(lb \cdot mol)$
K	Razón de equilibrio líquido-vapor (valor de K)		
K_C	Ganancia del controlador		
K_D	Constante de equilibrio químico para la dimerización		
K_d	Razón de distribución líquido-líquido		
L	Velocidad de flujo (gasto) de líquido	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$
M	Residuo del balance de materia del componente	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$
M	Retención de líquido	$kg \cdot mol$	$lb \cdot mol$
N	Número de unidades de transferencia		
N	Número de etapas de equilibrio		
N_c	Número de relaciones		
N_i	Número de variables de diseño		
N_m	Número mínimo de etapas de equilibrio		
N_p	Número de fases		
N_r	Número de variables de repetición		
N_v	Número de variables		
P	Presión	Pa	$psia$
P^{sat}	Presión de vapor	Pa	$psia$
Q	Velocidad de transferencia de calor	kW	Btu/h
Q_c	Carga del condensador	kW	Btu/h
Q_r	Carga del recalentador	kW	Btu/h
R	Razón de reflujo externo		
R_m	Razón de reflujo mínimo		
S	Velocidad de flujo (gasto) de la corriente lateral	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$
S	Factor de agotamiento		
S	Razón de vapor en la corriente lateral		
T	Temperatura	K	$^{\circ}R$
U	Velocidad del líquido de la corriente lateral	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$

Símbolo	Definición	Unidades SI	Unidades usuales en Estados Unidos
V	Velocidad de flujo (gasto) del vapor	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$
W	Velocidad del vapor de la corriente lateral	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$
X	Vector de las variables de etapas		
Z	Intervalo azeotrópico	K	$^{\circ}F$
Z_q	Valor medio del intervalo azeotrópico	K	$^{\circ}F$
Z_p	Altura de la columna empacada	m	ft
a	Actividad		
b	Velocidad de flujo del componente en los fondos	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$
d	Velocidad de flujo del componente en el destilado	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$
f	Fración de la alimentación, que sale con los fondos		
f	Fugacidad	Pa	$psia$
g	Residuo del balance de energía	kW	Btu/h
h	Factor en el método SB		
h	Altura	m	ft
l	Velocidad de flujo del componente en el líquido	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$
p	Presión	kPa	$psia$
q	Medición de la condición térmica de la alimentación		
q_c	Carga del condensador	kW	Btu/h
q_r	Carga del recalentador	kW	Btu/h
s	Razón de líquido en la corriente lateral		
t	Tiempo	s	h
v	Velocidad de flujo del componente en el vapor	$(kg \cdot mol)/s$	$(lb \cdot mol)/h$
w	Fración peso		
x	Fración mol en el líquido		
y	Fración mol en el vapor		
z	Fración mol en la alimentación		
Símbolos griegos			
α	Volatilidad relativa		
γ	Coefficiente de actividad		
δ	Desviación de la temperatura azeotrópica	K	$^{\circ}F$
Δ	Diferencia absoluta de la temperatura de ebullición	K	$^{\circ}F$
ΔS	Entropía molar de evaporación	$J/(kg \cdot mol \cdot K)$	$Btu/(lb \cdot mol \cdot ^{\circ}F)$
ϵ	Criterio de convergencia		
ξ	Factor de escalamiento		
η	Eficiencia de la etapa de Murphree		
θ	Tiempo de destilación	s	h
Θ	Parámetro en las ecuaciones de Underwood		
Θ	Factor teta de Holland		
λ	Valor propio		
τ	Suma de los cuadrados de residuos		

13-4 DESTILACIÓN

Nomenclatura y unidades (Continuación)

Símbolo	Definición	Unidades SI	Unidades usuales en Estados Unidos	Símbolo	Definición	Unidades SI	Unidades usuales en Estados Unidos
τ	Tiempo de reajuste de la retroalimentación		h	Φ_e	Fracción del componente en el líquido de entrada, que no se separó		
Φ	Coefficiente de fugacidad del componente puro						
$\hat{\Phi}$	Coefficiente de fugacidad de la mezcla			Ψ	Factor en la correlación de Gilliland		
Φ_A	Fracción del componente en el vapor de alimentación, que no se absorbió						

REFERENCIAS (ing., New York Columns", *Chem. Rasmussen, V. Method, Elsevier Equilibrium St. Inst. Chem. En Design Proce librium-Stage.*

Principios
jetivos media
tienen diferer
especie mole
modo único s
consecuencia
da especie est
da como resu
El proceso
vapor y líquid
sión, para las
vos, como, po
dejas o platos
platos se colo
dríca para for
dos dentro de
te. En la figu
columna para
principales ac
El material
introduce a u
Debido a la di
el líquido con
a plato, mient
contacto con
El líquido q
en un *rehervu*
ciende por la
fondo. El vap
condensa con
quido regresa
me líquido. E
destilado o su
Este patrón
ciona un conta
en todos los pl
dado se acerca
hasta un punto
Los compo
tienden a con
dos (de punto
tado es una fa
al ir ascendien
cada vez más
cascada. La se
y el del fondo

nidades usuales
Estados Unidos

REFERENCIAS GENERALES: Billet, *Distillation Engineering*, Chemical Publishing, New York, 1979. Fair and Bolles, "Modern Design of Distillation Columns", *Chem. Eng.*, 75(9), 156 (Apr. 22, 1968). Fredenslund, Gmehling, and Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, a Group Contribution Method, Elsevier, Amsterdam, 1977. Friday and Smith, "An Analysis of the Equilibrium Stage Separation Problem-Formulation and Convergence", *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 10, 698 (1964). Hengstebeck, *Distillation-Principles and Design Procedures*, Reinhold, New York, 1961. Henley and Scader, *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, Wiley, New

York, 1981. Hoffman, *Azeotropic and Extractive Distillation*, Wiley, New York, 1964. Holland, *Fundamentals and Modeling of Separation Processes*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1975. Holland, *Fundamentals of Multi-component Distillation*, McGraw-Hill, New York, 1981. King, *Separation Processes*, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1980. Robinson and Gilliland, *Elements of Fractional Distillation*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1950. Smith, *Design of Equilibrium Stage Processes*, McGraw-Hill, New York, 1963. Treybal, *Mass Transfer Operations*, 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1980. Van Winkle, *Distillation*, McGraw-Hill, New York, 1967.

OPERACIONES DE DESTILACIÓN CONTINUA

Principios generales Los procesos de separación alcanzan sus objetivos mediante la creación de dos o más zonas que coexisten y que tienen diferencias de temperatura, presión, composición y fase. Cada especie molecular de la mezcla que se vaya a separar reaccionará de modo único ante los diversos ambientes presentes en esas zonas. En consecuencia, conforme el sistema se desplaza hacia el equilibrio, cada especie establecerá una concentración diferente en cada zona y esto da como resultado una separación entre las especies.

El proceso de separación denominado *destilación* utiliza fases de vapor y líquido, esencialmente a la misma temperatura y la misma presión, para las zonas coexistentes. Se utilizan varios tipos de dispositivos, como, por ejemplo, los *empaques vaciados u ordenados* y las *bandejas o platos*, para que las dos fases entren en contacto íntimo. Los platos se colocan uno sobre otro y se encierran con una cubierta cilíndrica para formar una *columna*. Los empaques también están contenidos dentro de una cubierta cilíndrica, entre los platos de apoyo y soporte. En la figura 13-1 aparece la representación esquemática de una columna característica de destilación del tipo de platos, junto con sus principales accesorios externos.

El material de *alimentación* que se debe separar en fracciones se introduce a uno o más puntos a lo largo de la coraza de la columna. Debido a la diferencia de gravedad entre la fase de vapor y la líquida, el líquido corre hacia abajo de la columna, cayendo en cascada de plato a plato, mientras que el vapor asciende por la columna, para entrar en contacto con el líquido en cada uno de los platos.

El líquido que llega al fondo de la columna se vaporiza parcialmente en un *rehervidor* calentado para proporcionar *vapor rebovado* que asciende por la columna. El resto del líquido se retira como *producto del fondo*. El vapor que llega a la parte superior de la columna se enfría y condensa como líquido en el *condensador superior*. Parte de este líquido regresa a la columna como *reflujo*, para proporcionar un *derrame líquido*. El resto de la corriente superior se retira como *producto destilado o superior*.

Este patrón de flujo en el domo de la columna de destilación proporciona un contacto, a contracorriente de las corrientes de vapor y líquido, en todos los platos de la columna. Las fases de vapor y líquido en un plato dado se acercan a los equilibrios de temperatura, presión y composición, hasta un punto que depende de la eficiencia del plato de contacto.

Los componentes *más ligeros* (de punto de ebullición más bajo) tienden a concentrarse en la fase de vapor, mientras que los *más pesados* (de punto de ebullición más alto) tienden a la fase líquida. El resultado es una fase de vapor que se hace más rica en componentes ligeros al ir ascendiendo por la columna, y una fase líquida que se va haciendo cada vez más rica en los componentes pesados conforme desciende en cascada. La separación general que se logra entre el producto superior y el del fondo depende primordialmente de las *volatilidades relativas*

de los componentes, el número de platos de contacto y de la relación de reflujo de la fase líquida a la de vapor.

Si la alimentación se introduce en un punto situado a lo largo de la coraza de la columna, la columna se dividirá en una sección superior, que se denomina con frecuencia sección de *rectificación*, y otra inferior, que suele recibir el nombre de sección de *agotamiento*. Estos tér-

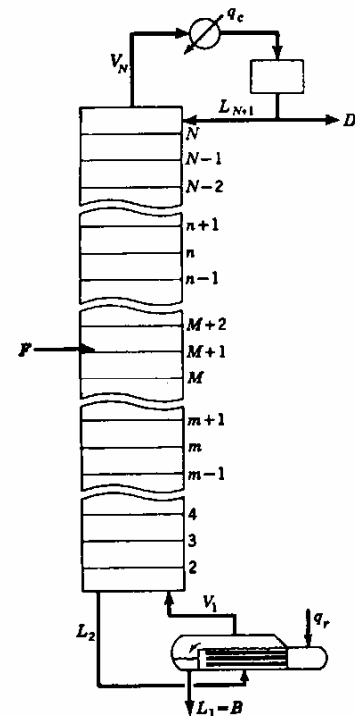


FIG. 13-1 Diagrama esquemático y nomenclatura para una columna de destilación con una alimentación, un condensador total superior y un rehervidor parcial.

minos se vuelven bastante indefinidos en columnas con alimentaciones múltiples y en columnas en las cuales se retira una corriente lateral de producto en algún punto a lo largo de la columna, además de las dos corrientes de productos de los extremos.

Concepto de la etapa de equilibrio Los procesos de transferencia de energía y masa en una columna real de destilación son demasiado complicados para poder modelarlos con facilidad en forma directa. Esta dificultad se supera mediante el *modelo de etapa de equilibrio*. Por definición, la corriente de vapor y la de líquido que salen de una etapa en equilibrio están en equilibrio completo entre sí y se pueden utilizar relaciones termodinámicas para relacionar las concentraciones de las dos corrientes en equilibrio. Se diseña una columna hipotética que se compone de etapas de equilibrio (en lugar de verdaderos platos de contacto), para realizar la separación especificada para la columna real. A continuación, el número de etapas hipotéticas de equilibrio se debe convertir en un número dado de platos reales, por medio

de *eficiencias de plato* que describen el punto hasta el cual el rendimiento de una bandeja real de contacto corresponde al rendimiento de una etapa de equilibrio.

El empleo del concepto de etapa de equilibrio separa el diseño de una columna de destilación en tres partes principales: 1) los datos y los métodos termodinámicos que se requieren para predecir las composiciones del equilibrio de fases se tienen que determinar cuidadosamente, 2) se debe calcular el número de etapas de equilibrio que se requieren para lograr una separación específica o la separación que se obtendrá con un número dado de etapas de equilibrio, 3) el número de etapas de equilibrio se debe convertir en un número equivalente de platos reales de contacto, o determinar la altura del empaquetamiento y el diámetro de la columna. Esta sección se ocupa, sobre todo, del segundo paso. La sección 18 cubre el tercer paso. Las secciones 3 y 4 cubren el primer paso; sin embargo, en esta sección se incluyen un resumen de métodos y algunos datos de utilidad.

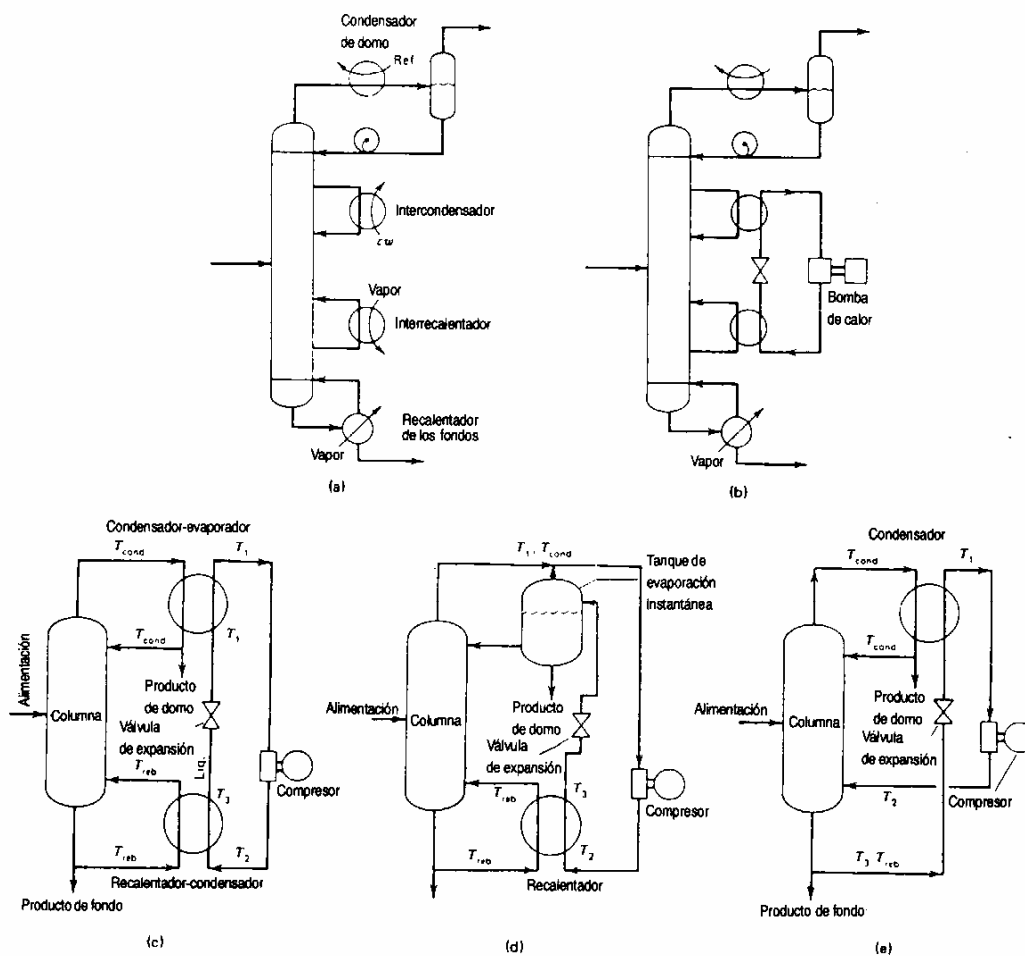
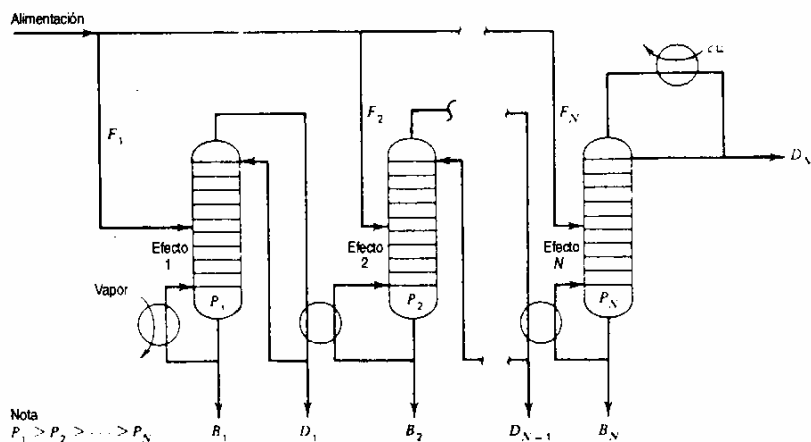


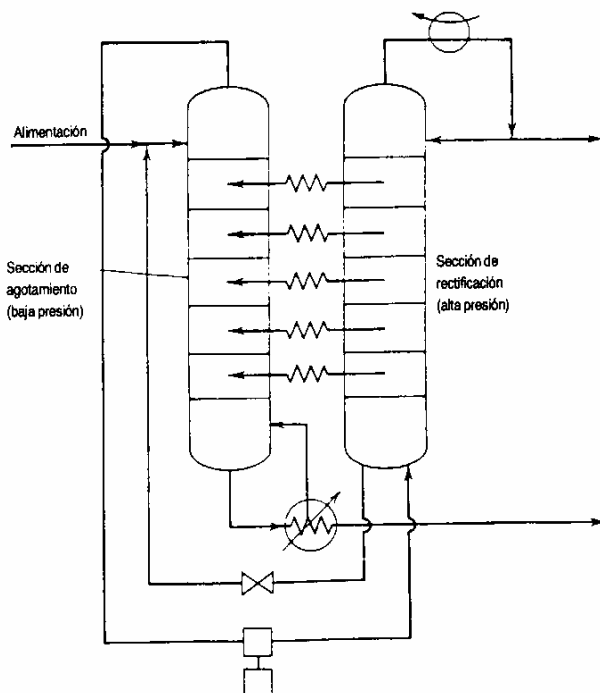
FIG. 13-2 Operaciones complejas de destilación con una sola columna. a) Uso de intercambiadores de calor intermedios. b) Acoplamiento de los intercambiadores de calor intermedios con una bomba de calor. c) Bomba de calor con refrigerante externo. d) Bomba de calor con compresión de vapor. e) Bomba de calor con evaporación instantánea de los fondos.

ta el cual el rendi-
al rendimiento de

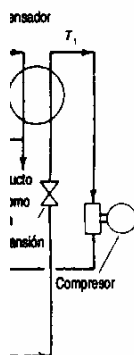
para el diseño de
s: 1) los datos y los
decir las composi-
ar cuidadosamen-
brijo que se requie-
separación que se
io, 3) el número de
ro equivalente de
empaquetamiento
na, sobre todo, del
as secciones 3 y 4
ón se incluyen un



(a)



(b)



los intercambiadores
Bomba de calor con

FIG. 13-3 Operaciones de destilación compleja, con dos o más columnas. a) Destilación con efectos múltiples. b) Destilación SRV.

Operaciones complejas de destilación Todas las operaciones de separación requieren un suministro de energía en forma de calor o trabajo. En la operación convencional de destilación, como la que se muestra en la figura 13-1, la energía requerida para la separación de las especies se agrega en forma de calor, al recalentador, en el fondo de la columna, donde la temperatura es máxima. Además, se elimina calor del condensador, en la parte superior de la columna, donde la temperatura es mínima. Con frecuencia, esto da por resultado un requerimiento elevado de suministro de energía y una baja eficiencia termodinámica general, que tenía poca importancia (excepto para los procesos criogénicos y de alta temperatura) cuando los costos de la energía eran bajos. Con el reciente incremento en los costos de energía, las operaciones complejas de destilación que tienen una eficiencia termodinámica más elevada y menores requerimientos de suministro de energía se están revisando. En algunos casos, toda o parte de la energía se suministra como trabajo.

Las operaciones complejas de destilación pueden utilizar columnas sencillas, como las mostradas en la figura 13-2, analizadas por Petterson y Wells [Chem. Eng., 84(20), 78 (Sept. 26, 1977)], Null [Chem. Eng. Prog., 72(7), 58 (1976)] y Brannon y Marple [Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 76, 192 10 (1980)], o dos o más columnas que están térmicamente unidas, como las mostradas en la figura 13-3, analizadas por Petterson y Wells (*op. cit.*) y Mah, Nicholas y Wodnik [Am. Inst. Chem. Eng. J., 23, 651 (1977)].

En la figura 13-2a, que es particularmente útil cuando existe una gran diferencia de temperatura entre los extremos de la columna, se tienen intercalentadores que suministran calor a las temperaturas más bajas y/o intercondensadores, que lo eliminan a las temperaturas más elevadas. Como se aprecia en la figura 13-2b, estos intercambiadores de calor intermedios pueden estar acoplados con una bomba de calor, que toma energía del intercondensador y utiliza el trabajo de flecha para elevarla hasta una temperatura lo suficientemente alta para transferirla al intercalentador.

En especial, cuando la diferencia de temperatura entre los extremos de la columna no es grande, cualesquiera de los tres sistemas de bombas de calor que aparecen en las figuras 13-2c, d y e y que incluyen un acoplamiento térmico con el condensador de la parte superior y el recalentador inferior, puede considerarse para eliminar la transferencia de calor externa casi en su totalidad y sustituirla por el trabajo de flecha como principal suministro de calor para lograr la separación. En forma opcional, se pueden utilizar las columnas múltiples o arreglos de torres divididas, que aparecen en la figura 13-3a, las cuales corresponden al concepto de ahorro de energía utilizado en la evaporación de efecto múltiple. La alimentación se divide en forma más o menos equitativa entre dos columnas que operan en paralelo, pero a diferentes presiones, en una cascada que disminuye de izquierda a derecha. Con la selección adecuada de la presión de operación de la columna se permite que el vapor de la parte superior de la columna, con la presión más elevada, se condense en el recalentador de la columna con la presión más baja. Se necesita un medio externo de transferencia de calor exclusivamente para el recalentador del primer efecto y el condensador del último efecto. Por consiguiente, para N efectos, los requerimientos de la planta son del orden de $1/N$, en comparación con los requeridos para una columna convencional de efecto sencillo.

En otra opción, mostrada en la figura 13-3b, la sección de rectificación puede operarse a una presión más elevada que la sección de agotamiento, de tal manera que el calor se puede transferir entre cualesquiera de los pares de etapas deseadas de las dos secciones. Esta técnica, descrita por Mah y colaboradores (*op. cit.*) y conocida como destilación SRV (reflujo y evaporación secundarias) puede dar como resultado una reducción significativa de los requerimientos de la planta, para el condensador de la parte superior y el recalentador inferior.

Cuando se van a separar mezclas de multicomponentes en tres o más productos se utilizan, por lo general, secuencias de columnas sencillas del tipo mostrado en la figura 13-1. Por ejemplo, si una mezcla ternaria se va a separar en tres productos relativamente puros, se puede utilizar cualquiera de las dos secuencias que aparecen en la figura 13-4. En la secuencia directa, mostrada en la figura 13-4a, todos los productos,

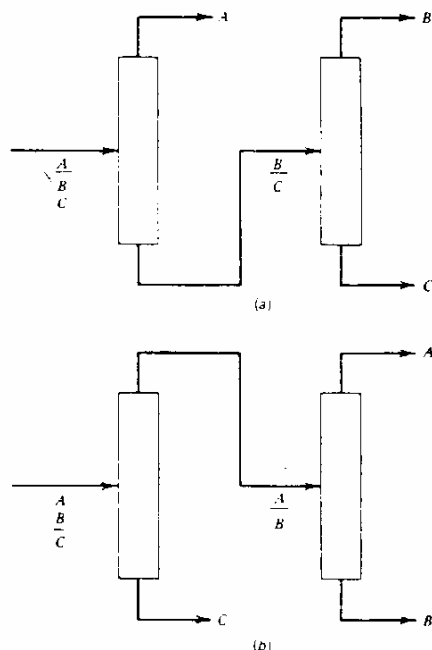


FIG. 13-4 Secuencias de destilación, para la separación de tres componentes. a) Secuencia directa. b) Secuencia indirecta.

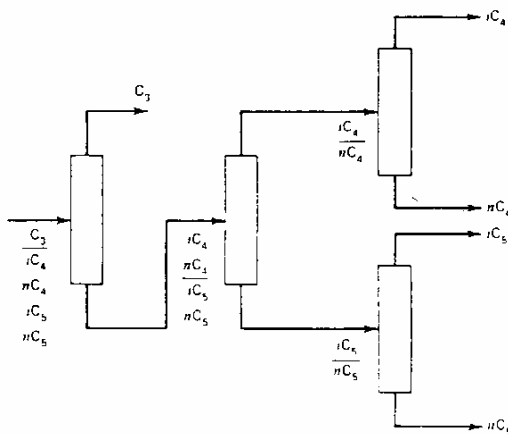


FIG. 13-5 Una de las 14 secuencias diferentes, para la separación de una mezcla de cinco componentes por destilación simple.

FIG. 13-6 Sistemas de destilación. a) Fraccionamiento. b) Torres de destilación.

excepto el más. Lo contrario es el caso en la figura 13-4b. El número de etapas de destilación se puede reducir por conseguir mostradas en la figura 13-5, que se pueden encontrar en Henley y Seader, *Optimal Distillation Design*, Wiley. Como se muestra en la figura 13-5, aparecen en la literatura cantidades de recuperación de

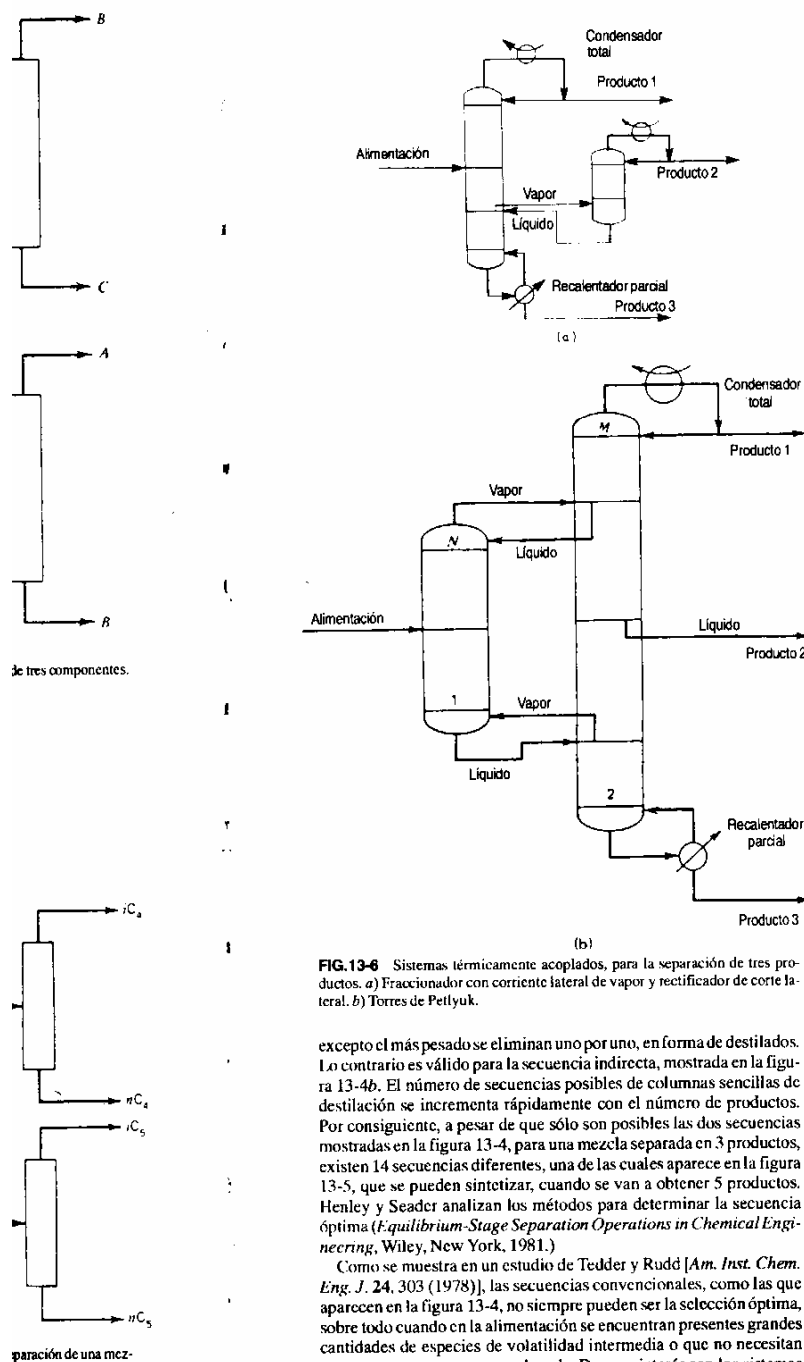


FIG. 13-6 Sistemas térmicamente acoplados, para la separación de tres productos. a) Fraccionador con corriente lateral de vapor y rectificador de corte lateral. b) Torres de Petlyuk.

excepto el más pesado se eliminan uno por uno, en forma de destilados. Lo contrario es válido para la secuencia indirecta, mostrada en la figura 13-4b. El número de secuencias posibles de columnas sencillas de destilación se incrementa rápidamente con el número de productos. Por consiguiente, a pesar de que sólo son posibles las dos secuencias mostradas en la figura 13-4, para una mezcla separada en 3 productos, existen 14 secuencias diferentes, una de las cuales aparece en la figura 13-5, que se pueden sintetizar, cuando se van a obtener 5 productos. Henley y Seader analizan los métodos para determinar la secuencia óptima (*Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, Wiley, New York, 1981.)

Como se muestra en un estudio de Tedder y Rudd [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 24, 303 (1978)], las secuencias convencionales, como las que aparecen en la figura 13-4, no siempre pueden ser la selección óptima, sobre todo cuando en la alimentación se encuentran presentes grandes cantidades de especies de volatilidad intermedia o que no necesitan recuperarse con una pureza elevada. De gran interés son los sistemas

acoplados térmicamente. Por ejemplo, en la figura 13-6a puede verse cómo se extrae una corriente lateral de un vapor impuro de la primera columna y se purifica en un rectificador de corte lateral, cuyos fondos se regresan a la primera columna. El sistema térmicamente acoplado, que aparece en la figura 13-6b, analizado por Stupin y Lockhart [*Chem. Eng. Prog.*, 68(10), 71 (1972)], que se conoce como torres de Petlyuk, es particularmente útil para reducir los requerimientos de energía cuando la alimentación inicial contiene especies con puntos de ebullición cercanos. Se muestra una alimentación ternaria y la primera columna de la figura 13-6b es un prefraccionador, que manda todos los componentes ligeros y pesados al destilado y a los fondos, respectivamente, pero permite que los componentes de volatilidad intermedia se dividan entre el destilado y los fondos. Los productos del prefraccionador se envían a los platos adecuados de alimentación de la segunda columna, donde se producen los tres productos, de los cuales el intermedio se extrae como una corriente lateral. Sólo la segunda columna tiene condensador y recalentador; el reflujo y el vapor del recalentador para el fraccionador se obtienen de la segunda columna. Este concepto se puede ampliar a las separaciones en las que se producen más de tres productos.

Operaciones conexas de separación Las operaciones de destilación simple y compleja descritas anteriormente tienen dos cosas en común: 1) se proporcionan las dos secciones de rectificación y agotamiento para que se pueda lograr una separación entre los dos componentes de volatilidad cercana, y 2) la separación está efectuada exclusivamente por la adición y eliminación de energía y no por el suministro de un agente de separación de masa (MSA), como, por ejemplo, en una extracción líquido-líquido. En ocasiones, operaciones opcionales de separación vapor-líquido en etapa sencilla o múltiples, del tipo mostrado en la figura 13-7, pueden ser más adecuadas que la destilación para una tarea específica.

En la figura 13-7a aparece un evaporador instantáneo de una sola etapa, que puede ser adecuado si 1) la volatilidad relativa entre los dos componentes a separar es muy grande, 2) la recuperación de un solo componente es la meta a lograr en una de las dos corrientes de productos, sin importar la separación de los demás componentes, o 3) sólo se va a realizar una separación parcial. Un ejemplo común es la separación de gases ligeros, como, por ejemplo, hidrógeno y metano, de los compuestos aromáticos. La temperatura y presión deseadas de un evaporador instantáneo se pueden lograr mediante el empleo de intercambiadores de calor, una válvula, un compresor y/o una bomba, aguas arriba del recipiente utilizado para separar el vapor del producto y las fases líquidas. Dependiendo de la composición original de la alimentación, el producto se puede condensar o evaporar parcialmente, en la llamada operación de evaporación instantánea.

Si se requiere la recuperación de un solo componente, en lugar de la separación de dos componentes con volatilidades cercanas, basta con la absorción o el agotamiento en una sola sección de etapas. Si la alimentación es vapor en condiciones de separación, se utiliza la absorción, ya sea con un absorbente MSA líquido de baja volatilidad, como se muestra en la figura 13-7b, o con el reflujo producido por un condensador superior parcial, como se ve en la figura 13-7c. Por lo general, la selección depende de la facilidad para condensar parcialmente el vapor que sale por la parte superior o de la recuperación y recirculación del absorbente. Si la alimentación es en forma líquida, en condiciones de separación, se utiliza el agotamiento, ya sea por medio de un agente de agotamiento del vapor suministrado externamente y con volatilidad relativamente elevada, como se muestra en la figura 13-7d, o con el vapor reheruido, producido por un recalentador parcial, como se observa en la figura 13-7e. La selección depende de la facilidad para recalentar parcialmente los fondos o de la recuperación y recirculación del agente de agotamiento.

Si se requiere una separación bien definida entre los dos componentes de volatilidades cercanas, pero se necesita una temperatura indeseablemente baja para producir el reflujo, a la presión de operación de la columna, o bien se requiere una temperatura indeseablemente elevada para producir el vapor reheruido, se utiliza la separación con re-

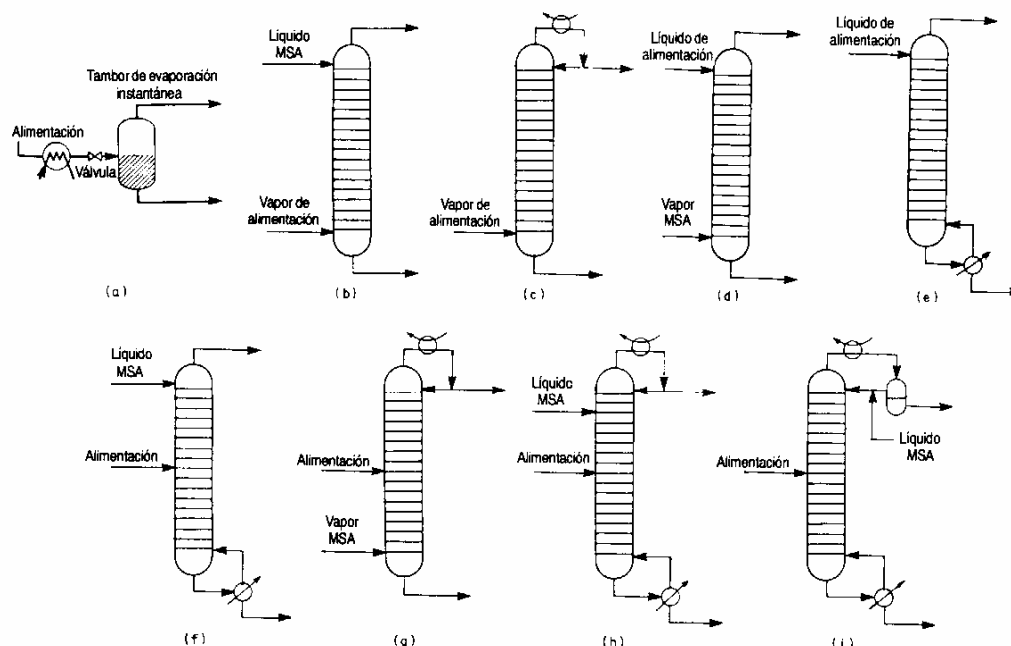


FIG. 13-7 Operaciones de separación relacionadas con la destilación. *a)* Evaporación instantánea o condensación parcial. *b)* Absorción. *c)* Rectificador. *d)* Agotamiento. *e)* Agotamiento con recalentamiento. *f)* Absorción con recalentamiento. *g)* Agotamiento con reflujo. *h)* Destilación extractiva. *i)* Destilación azeotrópica.

flujo o la absorción con recalentamiento, como se muestra en las figuras 13-7g y 13-7f, respectivamente. En cualesquiera de los casos, la selección del MSA sigue las mismas consideraciones establecidas para la absorción y separación simples.

Cuando la diferencia de volatilidad entre los dos componentes a separar es tan pequeña que se requeriría un gran número de etapas, entonces debe considerarse la destilación extractiva, como la que se muestra en la figura 13-7h. En este caso, se selecciona un MSA que incremente la diferencia de volatilidad suficiente para reducir las etapas requeridas a un número razonable. Por lo general, el MSA es un compuesto polar de baja volatilidad y sale con los fondos, de donde es recuperado y recirculado. Dicho agente se introduce en cantidades apreciables a una etapa cercana a la parte superior, para que afecte la diferencia de volatilidad en casi todas las etapas. Parte del reflujo de la etapa superior se utiliza para reducir al mínimo el contenido del MSA en el destilado. Una opción a la destilación extractiva es la destilación azeotrópica, que se muestra en la figura 13-7i, en una de sus muchas modalidades. En una modalidad común, se utiliza un MSA que forma un azeótropo heterogéneo con un punto de ebullición mínimo, con uno o más componentes de la alimentación. El azeótropo se extrae por la

parte superior y la fase rica en MSA se decanta y se devuelve a la parte superior de la columna, como reflujo.

Son posibles otras configuraciones de etapas múltiples. Una variación importante al separador, mostrada en la figura 13-7d, es el agotamiento con reflujo, al que se agrega un condensador en la parte superior. Dicha configuración se utiliza en ocasiones para separar el vapor del agua agria, que contiene NH_3 , H_2O , fenol y HCN .

Todas las operaciones de separación mostradas en la figura 13-7, así como las operaciones de destilación compleja descritas anteriormente se conocen como separaciones tipo destilación, porque tienen aspectos en común respecto a los cálculos de 1) las propiedades termodinámicas, 2) las etapas de equilibrio vapor-líquido, y 3) las dimensiones de la columna. De hecho, como se verá en lo que resta de esta sección, la tendencia es a utilizar paquetes generalizados de programas por computadora digital que calculen la mayor parte o todas las operaciones de separación del tipo destilación.

En esta sección no se incluye el manejo de las separaciones tipo destilación desde el punto de vista de la transferencia de masa o la unidad de transferencia. Sin embargo, en la sección 14 se presentan los detalles del tema, aplicación a la absorción y agotamiento.

DATOS TERMODINÁMICOS

Introducción Los datos termodinámicos confiables son esenciales para el diseño o análisis preciso de las columnas de destilación. A menudo, las fallas del equipo para funcionar a los niveles especificados se pueden atribuir, al menos en parte, a la falta de dichos datos.

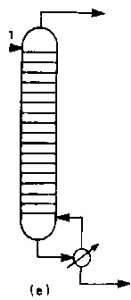
En esta subsección se resumen y presentan ejemplos de los datos de equilibrio de fase que en la actualidad están a disposición del diseñador. Los conceptos termodinámicos utilizados se presentan en la subsección "Termodinámica" de la Sección 4.

TABLA 13-1

A
Acetona
Acetona
Acetona
Acetona
Tetracloruro de ca
Cloroformo
Etol

TABLA 13-1 Datos de equilibrio líquido-vapor, a presión constante, para sistemas binarios seleccionados

Componente		Temperatura, °C	Fracción mol de A en		Presión total, kPa	Referencia
A	B		Líquido	Vapor		
Acetona	Cloroformo	62.50	0.0817	0.0500	101.3	1
		62.82	0.1390	0.1000		
		63.83	0.2338	0.2000		
		64.30	0.3162	0.3000		
		64.37	0.3535	0.3500		
		64.35	0.3888	0.4000		
		64.02	0.4582	0.5000		
		63.33	0.5299	0.6000		
		62.23	0.6106	0.7000		
		60.72	0.7078	0.8000		
		58.71	0.8302	0.9000		
		57.48	0.9075	0.9500		
Acetona	Metanol	64.65	0.0	0.0	101.3	2
		61.78	0.091	0.177		
		59.60	0.190	0.312		
		58.14	0.288	0.412		
		56.96	0.401	0.505		
		56.22	0.501	0.578		
		55.78	0.579	0.631		
		55.41	0.687	0.707		
		55.29	0.756	0.760		
		55.37	0.840	0.829		
		55.54	0.895	0.880		
		55.92	0.954	0.946		
Acetona	Agua	56.21	1.000	1.000	101.3	3
		74.80	0.0500	0.6381		
		68.53	0.1000	0.7301		
		65.26	0.1500	0.7716		
		63.59	0.2000	0.7916		
		61.87	0.3000	0.8124		
		60.75	0.4000	0.8269		
		59.95	0.5000	0.8387		
		59.12	0.6000	0.8532		
		58.29	0.7000	0.8712		
		57.49	0.8000	0.8950		
		56.68	0.9000	0.9335		
Tetracloruro de carbono	Benceno	56.30	0.9500	0.9627	101.3	4
		80.0	0.0	0.0		
		79.3	0.1364	0.1582		
		78.8	0.2157	0.2415		
		78.6	0.2573	0.2880		
		78.5	0.2944	0.3215		
		78.2	0.3634	0.3915		
		78.0	0.4057	0.4350		
		77.6	0.5269	0.5480		
		77.4	0.6202	0.6380		
		77.1	0.7223	0.7330		
Cloroformo	Metanol	63.0	0.040	0.102	101.3	5
		60.9	0.095	0.215		
		59.3	0.146	0.304		
		57.8	0.196	0.378		
		55.9	0.287	0.472		
		54.7	0.383	0.540		
		54.0	0.458	0.580		
		53.7	0.557	0.619		
		53.5	0.636	0.646		
		53.5	0.667	0.655		
		53.7	0.753	0.684		
		54.4	0.855	0.730		
Etanol	Benceno	55.2	0.904	0.768	101.3	6
		56.3	0.937	0.812		
		57.8	0.970	0.875		
		76.1	0.027	0.137		
		72.7	0.063	0.248		
		70.8	0.100	0.307		
		69.2	0.167	0.360		
		68.4	0.245	0.390		
		68.0	0.341	0.422		
		67.9	0.450	0.447		
		68.0	0.578	0.478		
		68.7	0.680	0.528		



Líquido
MSA

etificador. d) Agota-
ción azotrópica.

levuelve a la parte

tiples. Una varia-
13-7d, es el agota-
la parte superior.
para el vapor del

la figura 13-7, así
itas anteriormente
que tienen aspec-
dades termodiná-
las dimensiones
ta de esta sección,
de programas por
odas las operacio-

iraciones tipo des-
e masa o la unidad
representan los deta-
to.

los de los datos de
sición del disca-
esentan en la sub-

13-12 DESTILACIÓN

TABLA 13-1 Datos de equilibrio líquido-vapor, a presión constante, para sistemas binarios seleccionados (Continuación)

Componente		Temperatura, °C	Fracción mol de A en		Presión (total, kPa)	Referencia
A	B		Líquido	Vapor		
		69.5	0.766	0.566		
		70.4	0.820	0.615		
		72.7	0.905	0.725		
		76.9	0.984	0.937		
Etanol	Agua	95.5	0.0190	0.1700	101.3	7
		89.0	0.0721	0.3891		
		86.7	0.0966	0.4375		
		85.3	0.1238	0.4704		
		84.1	0.1661	0.5089		
		82.7	0.2337	0.5445		
		82.3	0.2608	0.5580		
		81.5	0.3273	0.5826		
		80.7	0.3965	0.6122		
		79.8	0.5079	0.6564		
		79.7	0.5198	0.6599		
		79.3	0.5732	0.6841		
		78.74	0.6763	0.7385		
		78.41	0.7472	0.7815		
		78.15	0.8943	0.8943		
Acetato de etilo	Etanol	78.3	0.0	0.0	101.3	8
		76.6	0.050	0.102		
		75.5	0.100	0.187		
		73.9	0.200	0.305		
		72.8	0.300	0.389		
		72.1	0.400	0.457		
		71.8	0.500	0.516		
		71.8	0.540	0.540		
		71.9	0.600	0.576		
		72.2	0.700	0.644		
		73.0	0.800	0.726		
		74.7	0.900	0.837		
		76.0	0.950	0.914		
		77.1	1.000	1.000		
Etilén-glicol	Agua	69.5	0.0	0.0	30.4	9
		76.1	0.23	0.002		
		78.9	0.31	0.003		
		83.1	0.40	0.010		
		89.6	0.54	0.020		
		103.1	0.73	0.06		
		118.4	0.85	0.13		
		128.0	0.90	0.22		
		134.7	0.93	0.30		
		145.0	0.97	0.47		
		160.7	1.00	1.00		
n-Hexano	Etanol	78.90	0.0	0.0	101.3	10
		76.00	0.0100	0.0650		
		73.20	0.0200	0.1930		
		67.40	0.0600	0.3650		
		65.90	0.0900	0.4200		
		61.90	0.1520	0.5320		
		59.40	0.2450	0.6050		
		58.70	0.3330	0.6300		
		58.35	0.4520	0.6400		
		58.10	0.5880	0.6500		
		58.00	0.6700	0.6600		
		58.25	0.7250	0.6700		
		58.45	0.7650	0.6750		
		59.15	0.8980	0.7100		
		60.20	0.9550	0.7450		
		63.50	0.9900	0.8400		
		66.70	0.9940	0.9350		
		68.70	1.0000	1.0000		
Metanol	Benceno	70.67	0.026	0.267	101.3	11
		66.44	0.050	0.371		
		62.87	0.088	0.457		
		60.20	0.164	0.526		
		58.64	0.333	0.559		
		58.02	0.549	0.595		
		58.10	0.699	0.633		
		58.47	0.782	0.665		
		59.90	0.896	0.760		
		62.71	0.973	0.907		

TABLA 13-1 D

C

A

Metanol

Metanol

Acetato de metilo

1-Propanol

2-Propanol

(Continuación)

TABLA 13-1 Datos de equilibrio líquido-vapor, a presión constante, para sistemas binarios seleccionados (Continuación)

Referencia	Componente		Temperatura, °C	Fracción mol de A en		Presión total, kPa	Referencia
	A	B		Líquido x	Vapor y		
7	Metanol	Acetato de etilo	76.10	0.0125	0.0475	101.3	12
			74.15	0.0320	0.1390		
			71.24	0.0800	0.2475		
			67.75	0.1550	0.3650		
			65.60	0.2510	0.4550		
			64.10	0.3465	0.5205		
			64.00	0.4020	0.5560		
			63.25	0.4975	0.5970		
			62.97	0.5610	0.6380		
			62.50	0.5890	0.6560		
			62.65	0.6220	0.6670		
			62.50	0.6960	0.7000		
			62.35	0.7650	0.7420		
			62.60	0.8250	0.7890		
			62.80	0.8550	0.8070		
			63.21	0.9160	0.8600		
			63.90	0.9550	0.9290		
8	Metanol	Agua	100.0	0.0	0.0	101.3	13
			96.4	0.020	0.134		
			93.5	0.040	0.230		
			91.2	0.060	0.304		
			89.3	0.080	0.365		
			87.7	0.100	0.418		
			84.4	0.150	0.517		
			81.7	0.200	0.579		
			78.0	0.300	0.665		
			75.3	0.400	0.729		
			73.1	0.500	0.779		
			71.2	0.600	0.825		
			69.3	0.700	0.870		
			67.5	0.800	0.915		
			66.0	0.900	0.958		
			65.0	0.950	0.979		
			64.5	1.000	1.000		
9	Acetato de metilo	Metanol	57.80	0.173	0.342	101.3	14
			55.50	0.321	0.477		
			55.04	0.380	0.516		
			53.88	0.595	0.629		
			53.82	0.648	0.657		
			53.90	0.710	0.691		
			54.50	0.849	0.785		
10	1-Propanol	Agua	56.86	1.000	1.000	101.3	15
			100.00	0.0	0.0		
			98.59	0.0030	0.0544		
			95.09	0.0123	0.1790		
			91.05	0.0322	0.3040		
			88.96	0.0697	0.3650		
			88.26	0.1390	0.3840		
			87.96	0.2310	0.3970		
			87.79	0.3110	0.4060		
			87.66	0.4120	0.4280		
			87.83	0.5450	0.4650		
			89.34	0.7300	0.5670		
			92.30	0.8780	0.7210		
			97.18	1.0000	1.0000		
11	2-Propanol	Agua	100.00	0.0	0.0	101.3	16
			97.57	0.0045	0.0815		
			96.20	0.0069	0.1405		
			93.66	0.0127	0.2185		
			87.84	0.0357	0.3692		
			84.28	0.0678	0.4647		
			82.84	0.1330	0.5036		
			82.52	0.1651	0.5153		
			81.52	0.3204	0.5456		
			81.45	0.3336	0.5489		
			81.19	0.3752	0.5615		
			80.77	0.4720	0.5860		
			80.73	0.4756	0.5886		
			80.58	0.5197	0.6033		
			80.52	0.5945	0.6330		
			80.46	0.7880	0.7546		
			80.55	0.8020	0.7680		

TABLA 13-1 Datos de equilibrio líquido-vapor, a presión constante, para sistemas binarios seleccionados (Continuación)

Componente		Temperatura, °C	Fracción mol de A en		Presión total, kPa	Referencia
A	B		Líquido	Vapor		
		81.32	0.9303	0.9010		
		81.85	0.9660	0.9525		
		82.39	1.0000	1.0000		
Tetrahidrofurano	Agua	73.00	0.0200	0.6523	101.3	17
		66.50	0.0400	0.7381		
		65.58	0.0600	0.7516		
		64.94	0.1000	0.7587		
		64.32	0.2000	0.7625		
		64.27	0.3000	0.7635		
		64.23	0.4000	0.7643		
		64.16	0.5000	0.7658		
		63.94	0.6000	0.7720		
		63.70	0.7000	0.7831		
		63.54	0.8000	0.8085		
		63.53	0.8200	0.8180		
		63.57	0.8400	0.8260		
		63.64	0.8600	0.8368		
		63.87	0.9000	0.8660		
		64.29	0.9400	0.9070		
		65.07	0.9800	0.9625		
		65.39	0.9900	0.9805		
Agua	Ácido acético	118.3	0.0	0.0	101.3	18
		110.6	0.1881	0.3063		
		107.8	0.3084	0.4467		
		105.2	0.4498	0.5973		
		104.3	0.5195	0.6580		
		103.5	0.5824	0.7112		
		102.8	0.6750	0.7797		
		102.1	0.7261	0.8239		
		101.5	0.7951	0.8671		
		100.8	0.8556	0.9042		
		100.8	0.8787	0.9186		
		100.5	0.9134	0.9409		
		100.2	0.9578	0.9708		
		100.0	1.0000	1.0000		
Agua	1-Butanol	117.6	0.0	0.0	101.3	19
		111.4	0.049	0.245		
		106.7	0.100	0.397		
		102.0	0.161	0.520		
		101.0	0.173	0.534		
		98.5	0.232	0.605		
		96.7	0.288	0.654		
		95.2	0.358	0.693		
		93.6	0.487	0.739		
		93.1	0.551	0.751		
		93.0	0.580	0.752		
		92.9	0.628	0.758		
		92.9	0.927	0.758		
		98.2	0.966	0.760		
		95.2	0.993	0.832		
		96.8	0.996	0.883		
		100.0	1.000	1.000		
Agua	Ácido fórmico	102.30	0.0405	0.0245	101.3	20
		104.60	0.1550	0.1020		
		105.90	0.2180	0.1620		
		107.10	0.3210	0.2790		
		107.60	0.4090	0.4020		
		107.60	0.4110	0.4050		
		107.60	0.4640	0.4820		
		107.10	0.5220	0.5670		
		106.00	0.6320	0.7180		
		104.20	0.7400	0.8360		
		102.90	0.8290	0.9070		
		101.80	0.9000	0.9510		
		100.00	1.0000	1.0000		
Agua	Glicerol	278.8	0.0275	0.9315	101.3	21
		247.0	0.0467	0.9473		
		224.0	0.0690	0.9563		
		219.2	0.0767	0.9743		
		210.0	0.0901	0.9783		
		202.5	0.1031	0.9724		

TABLA 13-1 D

C

NOTA: Para com

0.145.

1 Kojima, Kato

2 Marinichev et al

3 Kojima, Toch

4 International

5 Nagata, J. Ch

6 Ellis and Clar

7 Carey and Lev

8 Chu, Getty, B

9 Trimble and P

10 Sinor and Wel

11 Hudson and V

12 Murti and Var

13 Dunlop, M.S.

14 Dobroserdov

15 Smimova, Ve

16 Kojima, Ochi

17 Shnitko and J

18 Brusset, Kais

19 Boublík, Coll

20 Ito and Yosh

21 Chen and Th

Datos de eq
y la presión det
equilibrio. Por
con frecuencia
fracción mol d
temperatura T,
una temperatur
la presión de l
(principalment
bibliografía m
Wichterle, Pol
mal Pressures,
(Computer Aia
Amsterdam, 11
brium Data Bil
1976, Supleme
pour-Liquid E
Data ser., vol. 1

Para las aplic
bárico), como
de la mezcla bi
como y contra
rencia y como
uno de los com
de composición
tema benceno-t
en el que el ben

(Continuación)

TABLA 13-1 Datos de equilibrio líquido-vapor, a presión constante, para sistemas binarios seleccionados (Continuación)

Referencia	Componente		Temperatura, °C	Fracción mol de A en		Presión total, kPa	Referencia
	A	B		Líquido	Vapor		
17			196.5	0.1159	0.9839		
			175.2	0.1756	0.9899		
			149.3	0.3004	0.9964		
			137.2	0.3847	0.9976		
			136.8	0.3895	0.9878		
			131.8	0.4358	0.9976		
			121.5	0.5633	0.9984		
			112.8	0.7068	0.9993		
			111.3	0.7386	0.9994		
			106.3	0.8442	0.9996		
			100.0	1.0000	1.0000		

NOTA: Para convertir grados Celsius a grados Fahrenheit, $^{\circ}\text{F} = 1.8 (^{\circ}\text{C}) + 32$. Para convertir kilopascas a libras fuerza por pulgada cuadrada, multiplíquese por 0.145.

¹ Kojima, Kato, Sunaga, and Hashimoto, *Kagaku Kagaku*, **32**, 337 (1968).

² Marinichev and Susarev, *Zh. Prikl. Khim.*, **38**, 378 (1965).

³ Kojima, Tochigi, Seki, and Watase, *Kagaku Kagaku*, **32**, 149 (1968).

⁴ *International Critical Tables*, McGraw-Hill, New York, 1928.

⁵ Nagata, *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 367 (1962).

⁶ Ellis and Clark, *Chem. Age India*, **12**, 377 (1961).

⁷ Carey and Lewis, *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 882 (1932).

⁸ Chu, Getty, Brennecke, and Paul, *Distillation Equilibrium Data*, New York, 1950.

⁹ Trimble and Potts, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 66 (1935).

¹⁰ Sinor and Weber, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 243 (1960).

¹¹ Hudson and Van Winkle, *J. Chem. Eng. Data*, **14**, 310 (1969).

¹² Murti and Van Winkle, *Chem. Eng. Data Ser.*, **3**, 72 (1958).

¹³ Dunlop, M.S. thesis, Brooklyn Polytechnic Institute, 1948.

¹⁴ Dobroserdov and Bagrov, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, **40**, 875 (1967).

¹⁵ Smirnova, *Vestn. Leningr. Univ. Fiz. Khim.*, **81**, (1959).

¹⁶ Kojima, Ochi, and Nakazawa, *Int. Chem. Eng.*, **9**, 342 (1964).

¹⁷ Shnitko and Kogan, *J. Appl. Chem.*, **41**, 1236 (1968).

¹⁸ Brusset, Kaiser, and Hocquel, *Chim. Ind., Genie Chim.*, **99**, 207 (1968).

¹⁹ Boublik, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 285 (1960).

²⁰ Ito and Yoshida, *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 315 (1963).

²¹ Chen and Thompson, *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 471 (1970).

Datos de equilibrio de fase Para una mezcla binaria, la temperatura y la presión determinan las composiciones del líquido y de vapor en el equilibrio. Por consiguiente, los datos experimentales se presentan con frecuencia en forma de tablas de la fracción mol del vapor y la fracción mol del líquido x , para un constituyente, en un intervalo de temperatura T , para una presión fija P o en un intervalo de presión, para una temperatura fija. Una recopilación de dichos datos, básicamente a la presión de 101.3 kPa (1 atm, 1.013 bar) para los sistemas binarios (principalmente no ideales) aparece en la tabla 13-1. Presentaciones y bibliografía más amplias de dichos datos se pueden encontrar en Hala, Wichterle, Polak y Boublik (*Vapour-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures*, Pergamon, Oxford, 1968); Hirata, Ohe y Nagahama (*Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria*, Elsevier, Amsterdam, 1975); Wichterle, Linek y Hala (*Vapour-Liquid Equilibrium Data Bibliography*, Elsevier, Amsterdam, 1973, Supplement I, 1976, Supplement II, 1979); y particularmente, Gmehling y Onken (*Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data ser., vol. 1 (parts 1-10), Frankfurt, 1977).

Para las aplicaciones a la destilación (prácticamente un proceso isobárico), como el que se muestra en las figuras 13-8 a 13-13, los datos de la mezcla binaria se presentan con frecuencia para una presión fija, como y contra x , con la inclusión de una pendiente de 45° como referencia y como T contra y o x . En la mayor parte de los sistemas binarios, uno de los componentes es más volátil que el otro, en todo el intervalo de composición. Este es el caso de las figuras 13-8 y 13-9, para el sistema benceno-tolueno, a las presiones de 101.3 y 202.6 kPa (1 y 2 atm), en el que el benceno es más volátil que el tolueno.

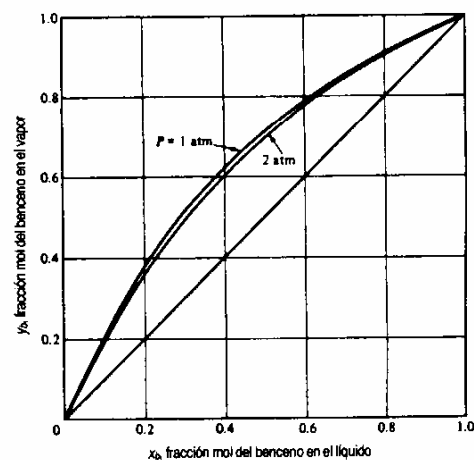


FIG 13-8 Curvas isobáricas x - y para el sistema benceno-tolueno. (Brian Staged Cascades in Chemical Processing, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1972.)

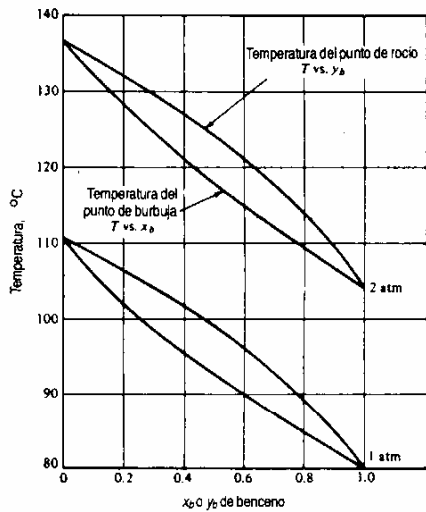


FIG. 13-9 Datos de equilibrio isobárico vapor-líquido, para el sistema benceno-tolueno. (Brian, *Staged Cascades in Chemical Processing*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1972.)

Para algunos sistemas binarios, uno de los componentes sólo es más volátil que el otro en parte del intervalo de composición. En las figuras 13-10 a 13-12 se muestran dos sistemas de este tipo: el de etanol-acetato de etilo y el de cloroformo-acetona. La figura 13-10 muestra que para dos sistemas binarios, el cloroformo es menos volátil que la acetona, en concentraciones inferiores a 66% mol de cloroformo, y el acetato de etilo es menos volátil que el etanol en concentraciones inferiores a 53% mol de acetato de etilo. Arriba de estas concentraciones, la volatilidad se invierte. Estas mezclas son del tipo azeotrópico y la composición a la que ocurre la inversión, que es la composición en la que las composiciones del vapor y del líquido son iguales, es la composición azeotrópica o el azeótropo. Los líquidos azeotrópicos pueden ser homogéneos o heterogéneos (dos fases líquidas inmiscibles). Mu-

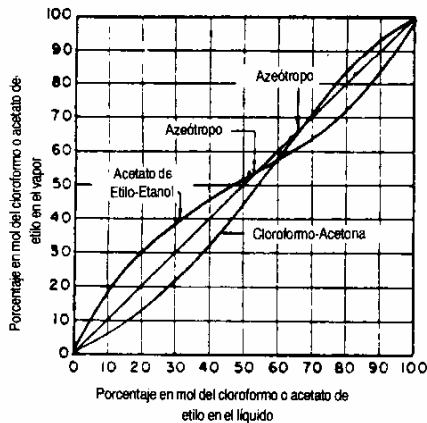


FIG. 13-10 Equilibrios vapor-líquido, para los sistemas acetato de etilo-etanol, y cloroformo-acetona, a 101.3 kPa (1 atm).

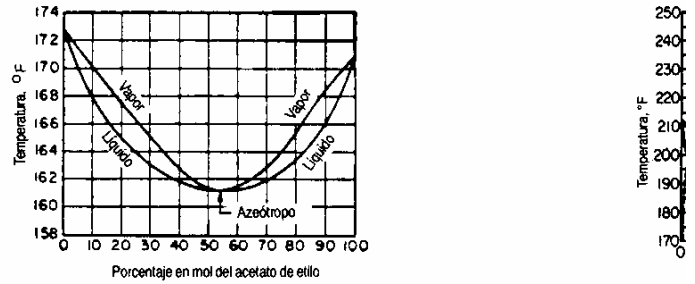


FIG. 13-11 Puntos de ebullición del líquido y temperaturas de condensación del vapor, para las mezclas azeotrópicas de acetato de etilo y etanol con un mínimo en la temperatura de ebullición, a 101.3 kPa (1 atm) de presión total.

chas de las mezclas binarias de la tabla 13-1 son azeótropos homogéneos. Las mezclas que no forman azeótropos, como, por ejemplo, el sistema benceno-tolueno, que aparece en las figuras 13-8 y 13-9, se puede separar por destilación simple en dos productos esencialmente puros. Por el contrario, la destilación simple de mezclas azeotrópicas puede, en el mejor caso, dar por resultado el azeótropo y una especie pura. Los productos del destilado y los fondos que se obtienen dependen de la composición de alimentación y de si se forma un azeótropo con punto de ebullición mínimo, como en el caso de la mezcla de acetato de etilo-etanol, o un azeótropo con punto de ebullición máximo, como en el caso de la mezcla cloroformo-acetona (véanse las Figs. 13-11 y 13-12, respectivamente). Por ejemplo, si se alimenta una mezcla de 30% mol de cloroformo y 70% mol de acetona a una columna de destilación simple, como la que se muestra en la figura 13-1, que opera a 101.3 kPa (1 atm), el destilado se aproximaría a la acetona pura, y los fondos al azeótropo.

En la figura 13-13 se muestra un ejemplo de formación de un azeótropo heterogéneo, para el sistema agua-*n*-butanol, a 101.3 kPa. Para composiciones del líquido entre 0 y 3% mol de butanol y entre 40 y 100% mol también de butanol, la fase líquida es homogénea. La separación de fases en dos fases líquidas (una con 3% mol de butanol y la otra con 40% mol de butanol) ocurre para cualquier composición del líquido que se encuentre entre 3 y 40% mol de butanol. El punto de ebullición mínimo del azeótropo heterogéneo ocurre a 92°C (198°F), cuando la composición del vapor y la general de las dos fases de líquido es 75% mol de butanol.

Para mezclas que contienen más de dos componentes, se dispone de otro grado de libertad para cada componente adicional. Por consiguiente, para un sistema de cuatro componentes, las composiciones

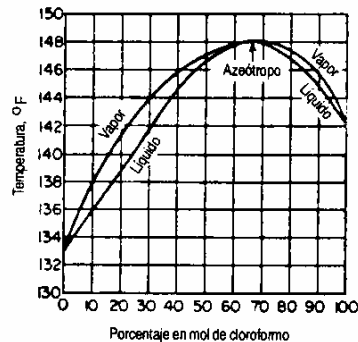


FIG. 13-12 Puntos de ebullición del líquido y temperaturas de condensación del vapor, para las mezclas azeotrópicas de cloroformo y acetona con un máximo en la temperatura de ebullición, a 101.3 kPa (1 atm) de presión total.

FIG. 13-13 Diagrama de puntos de ebullición del líquido y temperaturas de condensación del vapor, para el sistema agua-*n*-butanol, a 101.3 kPa (1 atm) de presión total.

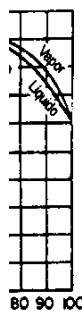
del vapor y el líquido, la temperatura y la composición. La línea representa una mezcla de los componentes mencionados en el lugar, dichos da



Curvas de condensación y de burbujeo para el sistema etanol-agua, a 101.3 kPa (1 atm); las fases se separan y se forma un azeótropo heterogéneo.

azeótropos homogéneos, por ejemplo, el sistema etanol-agua, a 101.3 kPa (1 atm), donde se forma un azeótropo homogéneo. La separación de los componentes por destilación simple, a 101.3 kPa (1 atm), es imposible. La separación de los componentes por destilación fraccionada, a 101.3 kPa (1 atm), es posible. La separación de los componentes por destilación fraccionada, a 101.3 kPa (1 atm), es posible. La separación de los componentes por destilación fraccionada, a 101.3 kPa (1 atm), es posible.

En este caso, se dispone de datos adicionales. Por consiguiente, las composiciones



Curvas de condensación y de burbujeo para el sistema acetona-agua, a 101.3 kPa (1 atm); las fases se separan y se forma un azeótropo homogéneo.

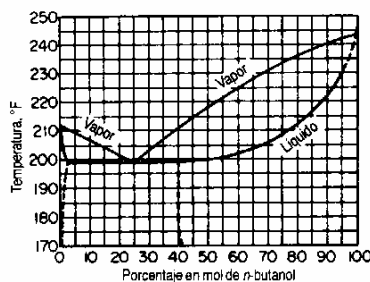


FIG. 13-13 Datos de equilibrio vapor-líquido, para el sistema n-butanol y agua, a 101.3 kPa (1 atm); las fases se separan y se forma un azeótropo heterogéneo.

del vapor y el líquido de equilibrio están determinadas si la presión, la temperatura y las fracciones mol de los componentes están establecidas. La representación de los datos de equilibrio vapor-líquido, para una mezcla de multicomponentes, en forma tabular o gráfica del tipo mencionado antes, para sistemas binarios es difícil o imposible. En su lugar, dichos datos, así como los que se refieren a los sistemas binarios,

se representan por lo general en términos de los valores de K (las razones de equilibrio vapor-líquido), que están definidas por

$$K_i = y_i/x_i \quad (13-1)$$

y correlacionado empírica o teóricamente con la temperatura, presión y composiciones de las fases, en forma de tablas, gráficas y ecuaciones. Los valores de K se utilizan ampliamente en los cálculos de destilación para multicomponentes y la razón de los valores de K para dos especies se conoce como la volatilidad relativa,

$$\alpha_{ij} = K_i/K_j \quad (13-2)$$

y es un índice conveniente de la facilidad o dificultad de separación de los componentes i y j por medio de la destilación. En raras ocasiones se utiliza la destilación a gran escala si la volatilidad relativa es menor a 1.05, siendo i más volátil que j .

Correlaciones gráficas del valor de K Como se examinó en la Sección 4, el valor de K de las especies es una función compleja de la temperatura, presión y composiciones de equilibrio de las fases vapor-líquido. Sin embargo, para mezclas de compuestos con estructura molecular semejante y tamaño similar, el valor de K depende básicamente de la temperatura y la presión. Por ejemplo, se dispone de varias correlaciones gráficas importantes de los valores de K para los sistemas de hidrocarburos ligeros. Las más fáciles de utilizar son las gráficas de DePriester [Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 7, 49, 1 (1953)], que cubren 12 hidrocarburos (metano, etileno, etano, propano, isobu-

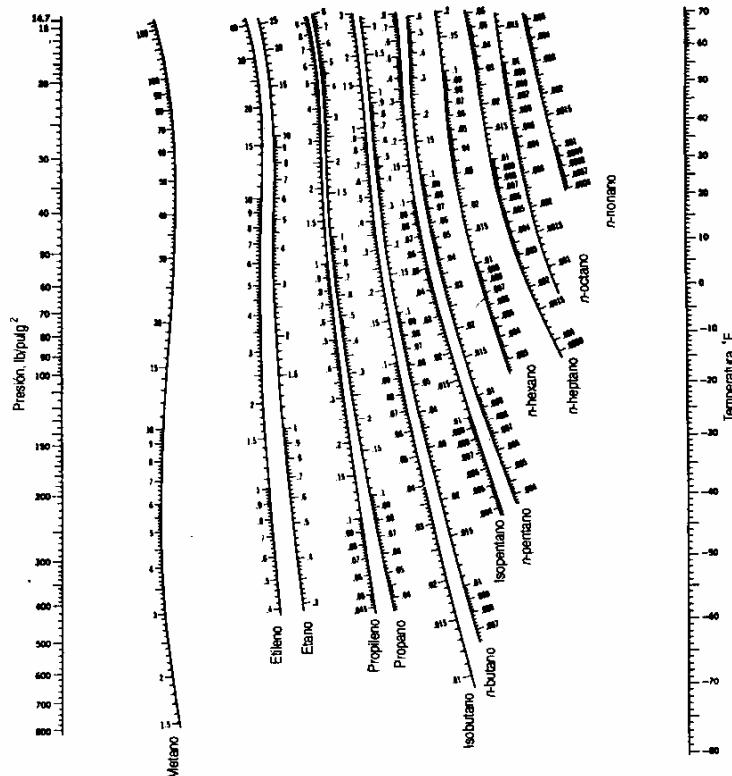


FIG. 13-14a Valores de K ($K = y/x$) en sistemas de hidrocarburos ligeros, intervalo de temperaturas bajas [DePriester, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 7, 49, (1953)].

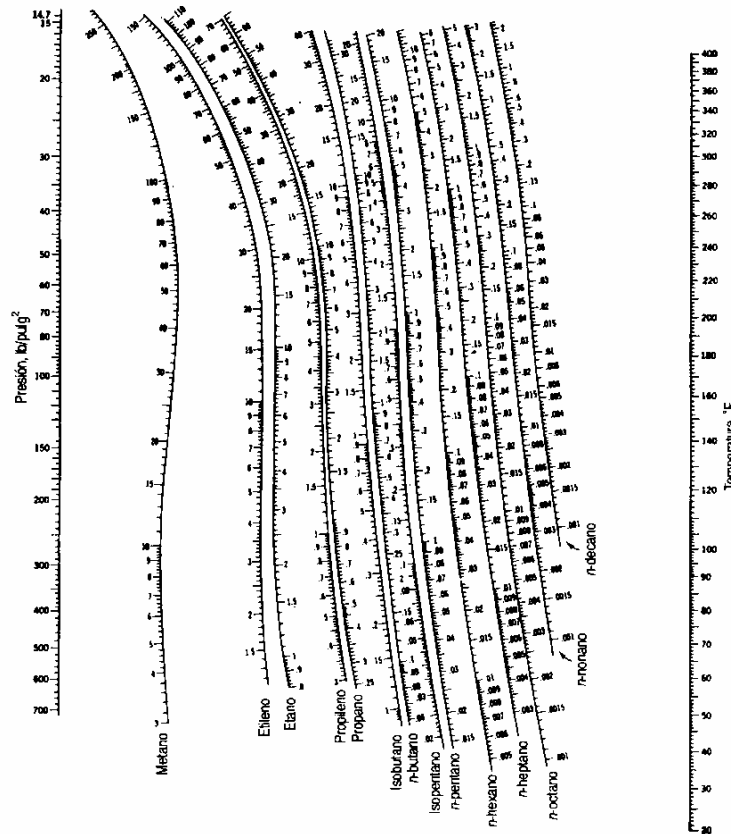


FIG. 13-14b Valores de k ($K = y/x$) en sistemas de hidrocarburos ligeros, intervalo de temperaturas altas [DePriester, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* 7, 49, 1 (1953)].

tano, isobutileno, *n*-butano, isopentano, *n*-pentano, *n*-hexano y *n*-heptano). Estas gráficas son una simplificación de las gráficas de Kellogg (*Liquid-Vapour Equilibria in Mixtures of Light Hydrocarbons*, MWK Equilibrium Constants, Polyo Data, 1950) e incluyen datos experimentales adicionales. Las gráficas de Kellogg y, por consiguiente, las de DePriester se basan principalmente en la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin [*Chem. Eng. Prog.*, 47, 419 (1951); 47, 449 (1951)], que pueden representar tanto la fase de líquido como la de vapor y pueden predecir los valores de K con bastante precisión, cuando se dispone de las constantes de la ecuación para los componentes en cuestión. Edmister y Ruby [*Chem. Eng. Prog.*, 51, 95-F (1955)] presentaron una ampliación generalizada de las gráficas de Kellogg, que se puede utilizar para hidrocarburos parafínicos y olefínicos, además de los 12 que cubren las gráficas de Kellogg y de DePriester.

Se requiere un procedimiento de ensayo y error para cualquier correlación del valor de K que considere el efecto de la composición. No se pueden calcular los valores de K hasta que las composiciones de las fases son conocidas, y éstas no se pueden conocer hasta que se dispone de los valores de K para calcularlas. Para valores de K que son función de T y P exclusivamente, DePriester proporcionó nomogramas, que son un buen comienzo para la iteración de los valores. Estos nomogramas aparecen en las figuras 13-14a y b. Las versiones SI de estas gráficas fueron desarrolladas por Dadyburjor [*Chem. Eng. Prog.*, 74(4), 85 (1978)].

Las gráficas de Kellogg, de DePriester y de Edmister-Ruby y sus ampliaciones y generalizaciones subsecuentes utilizan los puntos de ebullición molares promedio de las fases líquido y vapor para representar el efecto de la composición. Una medición opcional de la composición es la presión de convergencia del sistema, que se define como la presión a la que los valores de K para todos los componentes de una mezcla isotérmica convergen en la unidad. Este concepto es semejante al punto crítico para un componente puro, en el sentido de que las dos fases se vuelven indistinguibles. En la figura 13-15 aparece el comportamiento de una mezcla compleja de hidrocarburos, para una presión de convergencia de 34.5 MPa (5 000 psia).

Dos correlaciones gráficas importantes, basadas en la presión de convergencia como un tercer parámetro (aparte de la temperatura y la presión) las publicó la Gas Processors Association (Asociación de Procesadores de Gas) (*GPA Engineering Data Book*, 9th ed., Tulsa, 1981). Por su parte, el American Petroleum Institute (Instituto Estadounidense del Petróleo) (API, *Technical Data Book-Petroleum Refining*, New York, 1966) publicó las gráficas basadas en los procedimientos de Hadden y Grayson [*Hydrocarbon Process., Pet Refiner*, 40(9), 207 (1961)]. Las primeras utilizan el método propuesto por Hadden [*Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 7, 49, 53, (1953)] para la predicción de la presión de convergencia en función de la composición. La base del método de Hadden aparece en la figura 13-16, en la que se muestra que el lugar geométrico crítico para varias mezclas de metano-propano-

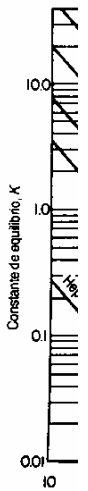


FIG. 13-15 Constante de equilibrio, K para tróleo crudo [K]

pentano se en métricos de l rístico de los para las mezz tante, con el metano. El p las mezzas s los compone: componente mezzla seude porción razzor nente pesad de promedio de

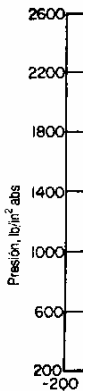


FIG. 13-16 P Hadden [*Chem. fracción en pes*]

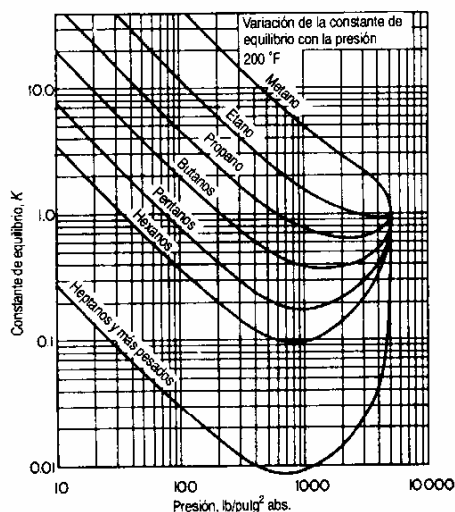


FIG. 13-15 Variación típica de factores K con la presión total a temperatura constante para una mezcla compleja. Hidrocarburos ligeros mezclados con petróleo crudo [Katz y Hachmuth, *Ind. Eng. Chem.*, 29, 1072 (1937)].

pentano se encuentra en un área circunscrita por los tres lugares geométricos de los binarios. (Este comportamiento no siempre es característico de los sistemas no ideales.) Los lugares geométricos críticos para las mezclas ternarias varían en forma lineal, a temperatura constante, con el porcentaje en peso de propano, sobre una base libre de metano. El punto esencial es que los lugares geométricos críticos de las mezclas son independientes de la concentración del más ligero de los componentes. Esto permite la representación de una mezcla multicomponente como una pseudobinaria. El componente ligero en esta mezcla pseudobinaria es la especie más ligera presente (hasta una proporción razonable) en la mezcla de componentes múltiples. El componente pesado es una pseudosustancia cuya temperatura crítica es un promedio de todos los demás componentes en la mezcla multicomponente.

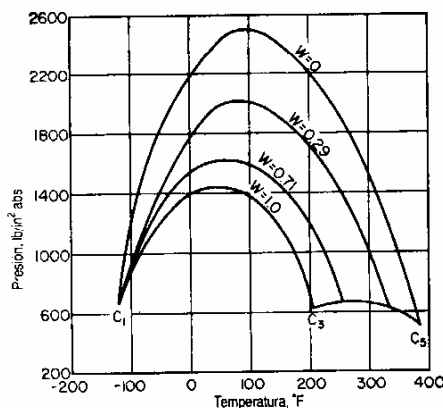


FIG. 13-16 Puntos críticos para el sistema de metano-propano-pentano, según Hadden [Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 7, 49, 58 (1953)]. El parámetro W es la fracción en peso de propano sobre una base libre de metano.

nente. Este punto pseudocrítico se puede localizar en un diagrama P - T que contenga los puntos críticos de todos los componentes cubiertos por las gráficas, y se puede trazar un lugar geométrico crítico para el pseudobinario, por interpolación entre varias curvas de los binarios reales. La presión de convergencia para la mezcla a la temperatura deseada se lee del lugar geométrico supuesto, a la temperatura deseada del sistema. Este método se muestra en la mitad izquierda de la figura 13-17 para la mezcla ternaria de metano-propano-pentano. Los valores relacionados de K para el pentano a 104°C (220°F) se muestran a la derecha, como una función de la composición de la mezcla (o la presión de convergencia).

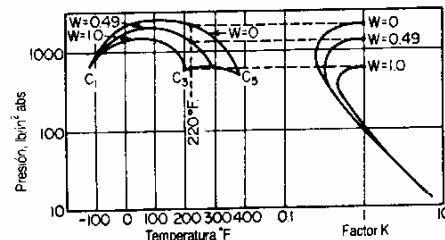


FIG. 13-17 Efectos de la composición de la mezcla sobre el factor K para el n -pentano a 104°C (220°F). Se dan factores K para diversos valores de W , la fracción en peso de propano sobre una base libre de metano, para el sistema de metano-propano-pentano [Hadden, *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.* 7, 49, 58 (1953)].

Las gráficas GPA de presión de convergencia son principalmente para los sistemas de alcanos y alquenos, pero no incluyen gráficas para el nitrógeno, el dióxido de carbono y el sulfuro de hidrógeno. Las gráficas pueden no ser válidas cuando están presentes cantidades apreciables de naftenos o aromáticos; en dichos casos, las gráficas API utilizan procedimientos especiales. Ampliaciones útiles del concepto de la presión de convergencia para más variedad de mezclas incluyen los nomogramas de Winn [Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 2, 48, 121 (1952)] de Hadden y Crayson (*op. cit.*) y de Cajander, Hipkin y Lenoir [J. Chem. Eng. Data, 5, 251 (1960)].

Correlaciones analíticas del valor de K La disponibilidad y empleo de las computadoras digitales para los cálculos de destilación ha impulsado el desarrollo de expresiones analíticas para los valores de K . McWilliams [Chem. Eng., 80(25), 138 (1973)] presenta una ecuación de regresión y los coeficientes de regresión relacionados, que representa a las gráficas de DePriester que aparecen en la figura 13-14. GPA dispone de las ecuaciones y coeficientes de regresión para varias versiones de las gráficas GPA de la presión de convergencia.

Las correlaciones analíticas preferidas son de naturaleza menos empírica y, a menudo, están basadas teóricamente en una de dos fórmulas termodinámicas exactas, como las obtenidas en la Sección 4. Cuando se aplica una sola ecuación de estado de presión, volumen y temperatura (PVT) a las dos fases de líquido y vapor, la fórmula utilizada es:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V} \quad (13-3)$$

donde los coeficientes de fugacidad de la mezcla $\hat{\phi}_i^L$ para el líquido y $\hat{\phi}_i^V$ para el vapor se obtuvieron de la termodinámica clásica, a partir de la expresión PVT . Las ecuaciones congruentes para la entalpía se pueden obtener en forma similar.

Hasta hace poco, las ecuaciones de estado que se han aplicado con éxito a la ecuación (13-3) han sido las de mezclas de compuestos no polares, básicamente hidrocarburos y gases ligeros. Estas ecuaciones incluyen las de Benedict-Webb-Rubin (BWR) y Soave (SRK) [Chem. Eng. Sci., 27, 1197 (1972)], que ampliaron la ecuación de Redlich-Kwong y la de Peng-Robinson (PR) [Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59 (1976)]. La ampliación de Starling a la ecuación BWR [Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems, Gulf, Houston, 1973] predice los valores de K y las entalpías para las parafinas norma-

np. Ser. 7, 49, 1 (1953)].

Edmister-Ruby y sus utilizan los puntos de a y vapor para reprecional de la coma, que se define como componentes de una oncepto es semejante entido de que las dos .S aparece el compor, para una presión

idas en la presión de de la temperatura y la n (Asociación de Pro-, 9th ed., Tulsa, 1981. stituto Estadouniden- oleum Refining, New s procedimientos de t Refiner, 40(9), 207 opuesto por Hadden para la predicción de posición. La base del la que se muestra que, de metano-propano-

les, hasta el *n*-octano, así como para el isobutano, isopentano, etileno, propileno, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno, incluyendo la región criogénica. GPA dispone de programas para computadora de los valores de K , obtenidos a partir de las ecuaciones de estado SRK y PR. En la figura 13-18 aparece la capacidad de la correlación SRK para predecir los valores de K , incluso cuando la presión se aproxima a la presión de convergencia, para un sistema de multicomponentes. Resultados similares se obtienen con la correlación PR.

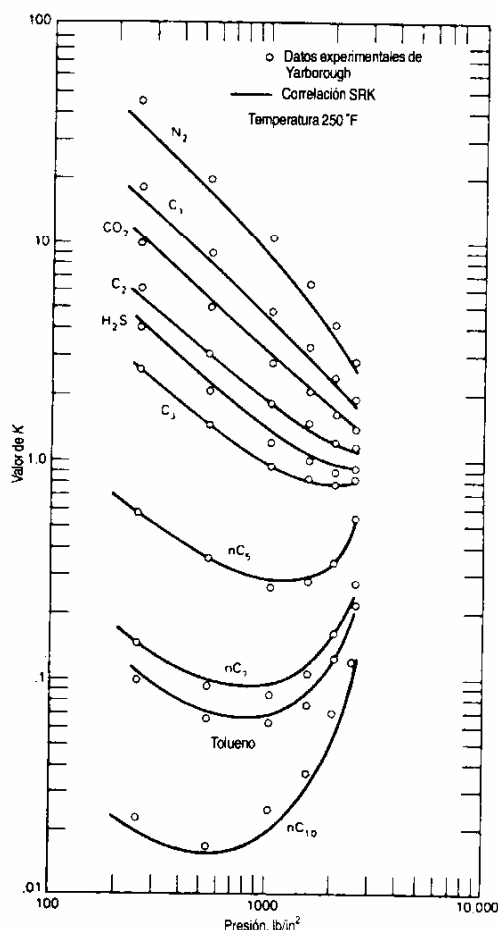


FIG. 13-18 Comparación de los datos experimentales del valor de K y la correlación SRK. [Henley y Seader, *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, Wiley, New York, 1981; datos de Yarborough, *J. Chem. Eng. Data*, 17, 129 (1972)].

Gmehling, Lui y Prausnitz [*Chem. Eng. Sci.*, 34, 951 (1979)] desarrollaron una ecuación de estado basada en la teoría de cadena dura perturbada, que es aplicable a las mezclas de vapor y líquido que contienen tanto compuestos polares como no polares, a altas presiones. Buck (*Proc. Joint Meet. CIESC and AIChE*, Beijing, China, Sept. 19-22, 1982, Chemical Industry Press, Beijing, 1982, p. 75) describe una aplicación de esta ecuación al equilibrio vapor-líquido de una mezcla compleja, a 250°C (482°F) y 150 bars (2 200 psia), que contiene H_2 ,

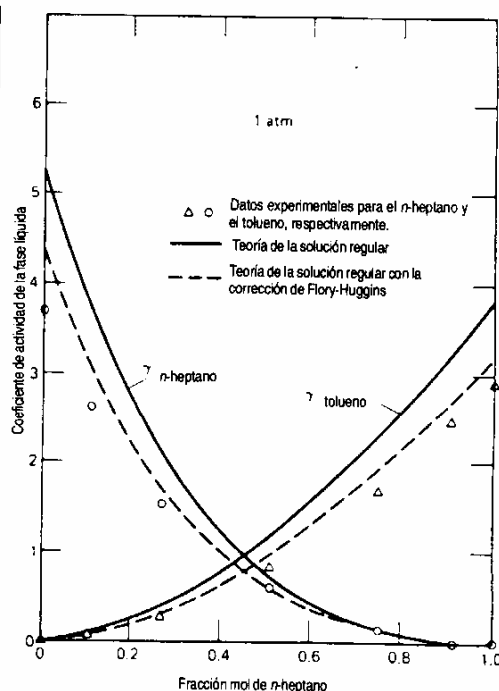


FIG. 13-19 Coeficientes de actividad en la fase líquida, para el sistema *n*-heptano-tolueno, a 101.3 kPa (1 atm). [Henley y Seader, *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, Wiley, New York, 1981; datos de Yerazunis et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 10, 660 (1964)].

CO , CH_4 , éter dimetílico, acetaldehído, acetato de metilo, alcohol metílico, acetato de etilo, alcohol etílico, agua, 1,4-dioxano y ácido acético.

Una fórmula opcional de los valores de K que se ha aplicado mucho a las mezclas que contienen compuestos polares y/o no polares es

$$K_i = \gamma_i^L \Phi_i^L / \Phi_i^V \quad (13-4)$$

donde se pueden utilizar diferentes ecuaciones de estado para predecir el coeficiente de fugacidad del componente líquido puro Φ_i^L y el coeficiente de fugacidad de la mezcla de vapor; también se puede utilizar uno de los varios modelos de la energía libre de la mezcla para obtener el coeficiente de actividad del líquido γ_i^L . A presiones que varían desde bajas hasta moderadas, la predicción precisa de este último es crucial para la aplicación de la ecuación (13-4).

Cuando se pueden aplicar la ecuación (13-3) o la (13-4), por lo general se prefiere la primera, porque incluye una sola ecuación de estado, aplicable a ambas fases y, en consecuencia, ofrece mayor consistencia. Además, la cantidad Φ_i^L de la ecuación (13-4) es hipotética para cualquier componente en la región supercrítica. En este caso, en ocasiones se aplica una modificación a la ecuación (13-4) en la que se utiliza la ley de Henry.

Para mezclas de hidrocarburos y gases ligeros, Caho y Seader (CS) [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 7, 598 (1961)] aplicaron la ecuación (13-4) al utilizar una expresión empírica para Φ_i^L , basada en la correlación generalizada de estados correspondientes PVT de Pitzer et al., la ecuación de estado de Redlich-Kwong para Φ_i^V y la solución a la teoría de Scatchard y Hildebrand, para γ_i^L . La capacidad de predicción de esta última teoría se muestra en la figura 13-19, para el sistema heptano-to-

TABLA 13

Acetona (1)
Acetona (1)
Acetona (1)
Tetracloreuro
Cloroformo
Etol (1), b
Etol (1), a
Acetato de e
n-Hexano (1
Metanol (1),
Metanol (1),
Metanol (1),
Acetato de n
1-Propanol (
2-Propanol (
Tetrahidrofu
Agua (1), áci
Agua (1), 1-t
Agua (1), áci

*Fuente: Gr

lueno, a 101.3 kPa (1 atm). Los coeficientes de actividad se aplican a las mezclas de vapor y líquido.

Para mezclas de hidrocarburos y gases ligeros, Caho y Seader (CS) [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 7, 598 (1961)] aplicaron la ecuación (13-4) al utilizar una expresión empírica para Φ_i^L , basada en la correlación generalizada de estados correspondientes PVT de Pitzer et al., la ecuación de estado de Redlich-Kwong para Φ_i^V y la solución a la teoría de Scatchard y Hildebrand, para γ_i^L . La capacidad de predicción de esta última teoría se muestra en la figura 13-19, para el sistema heptano-to-

T

P

T

M

—

va

—

—

W

—

do

TABLA 13-2 Parámetros de interacción binaria*

Sistema	Margules		van Laar		Wilson (cal/mol)	
	A_{12}	A_{21}	A_{12}	A_{21}	$(\lambda_{12} - \lambda_{11})$	$(\lambda_{21} - \lambda_{22})$
Acetona (1), cloroformo (2)	-0.8404	-0.5610	-0.8643	-0.5899	116.1171	-506.8519
Acetona (1), metanol (2)	0.6184	0.5788	0.6184	0.5797	-114.4047	545.2942
Acetona (1), agua (2)	2.0400	1.5461	2.1041	1.5555	344.3346	1482.2133
Tetracloruro de carbono (1), benceno (2)	0.0948	0.0922	0.0951	0.0911	7.0459	59.6233
Cloroformo (1), metanol (2)	0.8320	1.7365	0.9356	1.8860	-361.7944	1694.0241
Etanol (1), benceno (2)	1.8362	1.4717	1.8570	1.4785	1264.4318	266.6118
Etanol (1), agua (2)	1.6022	0.7947	1.6798	0.9227	325.0757	953.2792
Acetato de etilo (1), etanol (2)	0.8557	0.7476	0.8552	0.7526	58.8869	570.0439
n-Hexano (1), etanol (2)	1.9398	2.7054	1.9195	2.8463	320.3611	2189.2896
Metanol (1), benceno (2)	2.1411	1.7905	2.1623	1.7925	1666.4410	227.2126
Metanol (1), acetato de etilo (2)	1.0016	1.0517	1.0017	1.0524	982.2689	-172.9317
Metanol (1), agua (2)	0.7923	0.5434	0.8041	0.5619	82.9876	520.6458
Acetato de metilo (1), metanol (2)	0.9605	1.0120	0.9614	1.0126	-93.8900	847.4348
1-Propanol (1), agua (2)	2.7070	0.7172	2.9095	1.1572	906.5256	1396.6398
2-Propanol (1), agua (2)	2.3319	0.8976	2.4702	1.0938	659.5473	1230.2080
Tetrahidrofurano (1), agua (2)	2.8258	1.9450	3.0216	1.9436	1475.2583	1844.7926
Agua (1), ácido acético (2)	0.4178	0.9533	0.4973	1.0623	705.5876	111.6579
Agua (1), 1-butanol (2)	0.8608	3.2051	1.0996	4.1760	1549.6600	2050.2569
Agua (1), ácido fórmico (2)	-0.2966	-0.2715	-0.2935	-0.2757	-310.1060	1180.8040

*Fuente: Gmehling y Onken, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data ser., vol. 1 (partes 1-10), Frankfurt, 1977.

luego, a 101.3 kPa (1 atm). Se requieren cinco constantes para los componentes puros (T_c , P_c , ω , δ y v^L) para utilizar el método CS, que, cuando se aplica con las restricciones analizadas por Lenoir y Koppanyi [*Hydrocarbon Process*, 46(11), 249 (1967)] da buenos resultados. Los coeficientes revisados de Grayson y Streed (GS) (Pap. 20-PO7, Sixth World Pet. Conf., Frankfurt, June, 1963) para la expresión de Φ^L permite la aplicación de la correlación CS a temperaturas y presiones más elevadas y proporciona mejores predicciones para el hidrógeno. GPA dispone de los programas para computadora para los métodos CS y GS.

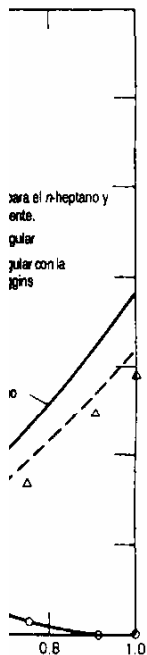
Para mezclas que contienen sustancias polares, se requieren ecuaciones más complejas de predicción para γ^L , que incluyan los parámetros de interacción binaria para cada par de componentes presentes en la mezcla. Estas ecuaciones se utilizan en la ecuación (13-4), como se analizó en la Sección 4. Cuatro expresiones populares son las de Margules, van Laar, Wilson y UNIQUAC. Gmehling y Onken (*op. cit.*) proporcionan listas extensas de los parámetros de interacción binaria,

para utilizarse en estas expresiones y en la ecuación NRTL de Renon y Prausnitz [*Ind. Chem. Eng. Process Des. Dev.*, 8, 413 (1969)]. Los parámetros para los sistemas binarios los obtuvieron a 101.3 kPa (1 atm) para un mejor ajuste con los datos experimentales de equilibrio T - y - x al establecer Φ^V y Φ^L para su gas ideal y límites para la solución ideal de 1.0 y P_{sat}/P , respectivamente, con la presión de vapor P_{sat} , dada por la ecuación de Antoine, con tres constantes cuyos valores tabularon. En la tabla 13-2 aparece la lista de parámetros, para algunos de los sistemas binarios incluidos en la tabla 13-1, basados en las diferentes formas de las ecuaciones para los coeficientes de actividad de los sistemas binarios dados en la tabla 13-3. En la tabla 13-4 aparecen las constantes de la presión de vapor para la ecuación de Antoine y los volúmenes molares del líquido. La ecuación de Wilson es especialmente útil para los sistemas no ideales que no sufren separación de las fases como, por ejemplo, el sistema hexano-etanol, cuyos coeficientes de actividad aparecen en la figura 13-20. Para dichos sistemas, en los

TABLA 13-3 Ecuaciones de los coeficientes de actividad en forma binaria, para utilizarse con los parámetros y las constantes de las tablas 13-2 y 13-4

Tipo de ecuación	Parámetros ajustables	Ecuaciones en forma binaria
Margules	$\bar{A}_{12}$	$\ln \gamma_1 = [\bar{A}_{12} + 2(\bar{A}_{21} - \bar{A}_{12})x_1]x_2^2$
	$\bar{A}_{21}$	$\ln \gamma_2 = [\bar{A}_{21} + 2(\bar{A}_{12} - \bar{A}_{21})x_2]x_1^2$
van Laar	A_{12}	$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$
	A_{21}	$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2$
Wilson	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right)$
	$\lambda_{21} - \lambda_{22}$	$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21}x_1 + x_2} \right)$

donde $A_{12} = \frac{v_1^L}{RT} \exp \left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right)$ $A_{21} = \frac{v_2^L}{RT} \exp \left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right)$
 v_i^L = volumen molar del componente puro i , en fase líquida
 λ_{ij} = energía de interacción entre los componentes i y j , $\lambda_{ji} = \lambda_{ij}$



para el sistema n-heptano y etanol. Fuente: datos de Grayson y Streed (1963).

metanol, alcohol metanol y ácido acético. Se ha aplicado mucho a los sistemas no polares.

(13-4)

estado para predecir el comportamiento de la mezcla. Se puede utilizar la ecuación (13-4) para obtener los coeficientes de actividad que varían desde 1.0 hasta el valor crítico.

la (13-4), por lo que la ecuación de estado de mayor consistencia es la ecuación (13-4) en la que se

Cahn y Seader (CS) la ecuación (13-4) en la correlación de Grayson y Streed, la ecuación (13-4) en la predicción de la actividad en el sistema heptano-to-

TABLA 13-4 Constantes de Antoine para la presión de vapor y volumen molar del líquido

Compuesto	Constantes de Antoine [†]			Intervalo aplicable de temperatura, °C	v ^l , volumen molar del líquido, cm ³ /gmol
	A	B	C		
Acido acético	8.02100	1936.010	258.451	18-118	57.54
Acetona	7.11714	1210.595	229.664	(-13)-55	74.05
Benceno	6.87987	1196.760	219.161	8-80	89.41
1-Butanol	7.36366	1305.198	173.427	89-126	91.97
Tetracloruro de carbono	6.84083	1177.910	220.576	(-20)-77	97.09
Cloroformo	6.95465	1170.966	226.232	(-10)-60	80.67
Etanol	7.58670	1281.590	193.788	78-203	58.68
Etanol	8.11220	1592.864	226.184	20-93	58.68
Acetato de etilo	7.10179	1244.951	217.881	16-76	98.49
Acido fórmico	6.94459	1295.260	218.000	36-108	37.91
n-Hexano	6.91058	1189.640	226.280	(-30)-170	131.61
Metanol	8.08097	1582.271	239.726	15-84	40.73
Acetato de metilo	7.06524	1157.630	219.726	2-56	79.84
1-Propanol	8.37895	1788.020	227.438	(-15)-98	75.14
2-Propanol	8.87829	2010.320	252.636	(-26)-83	76.92
Tetrahidrofurano	6.99515	1202.290	226.254	23-100	81.55
Agua	8.07131	1730.630	233.426	1-100	18.07

Fuente: Gmehling y Onken, *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data ser., vol. I (partes 1-10), Frankfurt, 1977.

[†] La ecuación de Antoine es $P^{\text{sat}} = A - B/(T + C)$ con P^{sat} en torr y T en °C.

NOTA: Para convertir grados Celsius a Fahrenheit, $^{\circ}\text{F} = 1.8^{\circ}\text{C} + 32$. Para convertir centímetros cúbicos por gramo-mol a pie cúbico por libra-mol, multiplíquese por 0.016.

que los coeficientes de actividad en la región diluida exceden a valores aproximados de 7.5, la ecuación de van Laar predice erróneamente la separación de las fases.

Las tablas 13-1, 13-2 y 13-4 incluyen datos del ácido fórmico y acético, dos sustancias que tienden a dimerizarse en la fase vapor, de acuerdo con la expresión de equilibrio químico

$$K_D = P_D/P_M^2 = 10^{A+B/T} \quad (13-5)$$

donde K_D es la constante de equilibrio químico para la dimerización, P_D y P_M son las presiones parciales del dímero y del monómero, respectivamente, en torr, y T está en K. Los valores de A y B , para los primeros cuatro ácidos alifáticos normales son:

	A	B
Acido fórmico	-10.743	3083
Acido acético	-10.421	3166
Acido n-propiónico	-10.843	3316
Acido n-butírico	-10.100	3040

Como demostraron Marek y Standart [*Collect. Czech. Chem. Commun.*, 19, 1074 (1954)] es preferible correlacionar y utilizar los coeficientes de actividad de la fase líquida, para el componente dimerizado, al considerar en forma separada las presiones parciales del monómero y del dímero. Por ejemplo, para un sistema binario con componentes 1 y 2, donde sólo se dimeriza el componente 1 en la fase vapor, se aplican las siguientes ecuaciones, si se supone un gas ideal:

$$P_1 = P_D + P_M \quad (13-6)$$

$$y_1 = (P_M + 2P_D)/P \quad (13-7)$$

Estas ecuaciones, al combinarlas con la ecuación (13-5) dan por resultado las siguientes ecuaciones, para los coeficientes de actividad de la fase líquida, en términos de cantidades mensurables:

$$\gamma_1 = \frac{P_{y1}}{P_1^{\text{sat}} x_1} \left\{ \frac{1 + (1 + 4K_D P_1^{\text{sat}})^{0.5}}{1 + [1 + 4K_D P_{y1}(2 - y_1)]^{0.5}} \right\} \quad (13-8)$$

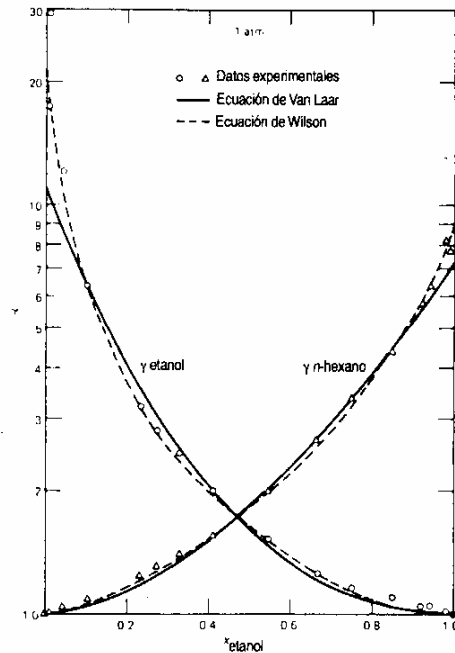


FIG. 13-20 Coeficientes de actividad en la fase líquida, para el sistema etanol-n-hexano. [Henley y Seader, *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, Wiley, New York, 1981. Datos de Sinor y Weber, *J. Chem. Eng. Data*, 5, 243-247 (1960)]

$$\gamma_2 = \frac{P_{y2}}{P_2^{\text{sat}} x_2}$$

Prausnitz y
Liquid and
Cliffs, N. J.,
la ecuación U
para evaluar l
experimental
decir los valo
procedimient
desarrollado
Equilibria U
se utiliza el.
cess Des. Den
Cuando la ter

Definición
de diseño, si
número de in

donde N_v es e
en el proces
entre las inc
número de va
de las fases A
variancia. Se
señador para

Las variabi
de separación
1. Concent
2. Temper
3. Presione
4. Gastos
5. Variable

Los tres prim
variable exte
tual de la regl
siva, sino el
específica la f
unidad. Por ej
pondrá de una
pecificará el r
utilizará el ú
petición (N_v
sección (p. ej.
se deberá esp
tantas variabi

Las diversa
que siguen:

1. Inherent
2. De balan
3. De balan
4. De distil
5. De equil

Las restricc
ciones y tom
la etapa de eq
 $T^V = T^L$ y $P^V =$
rrientes de sali

uidomen molar
liquido,
/gmol.

7.54

1.05

7.41

1.97

7.09

3.67

8.68

8.68

8.49

7.91

31.61

0.73

9.84

5.14

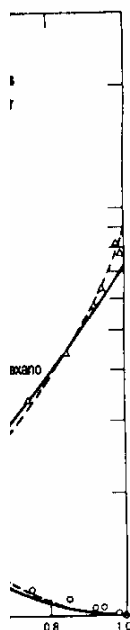
6.92

1.55

8.07

partes 1-10),

no-mol a pie

la, para el sistema etanol-
ation Operations in Che-
Simor y Weber. J. Chem.

$$\gamma_2 = \frac{P_{y_1}}{P_{x_2}} \left(\frac{2(1 - y_1 + [1 + 4K_D P_{y_1}(2 - y_1)]^{0.5})}{(2 - y_1)(1 + [1 + 4K_D P_{y_1}(2 - y_1)]^{0.5})} \right) \quad (13-9)$$

Prausnitz *et al.* (*Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1980) dan los procedimientos detallados, en términos de la ecuación UNIFAC, que incluyen los programas de computadora, para evaluar los parámetros de interacción binaria, a partir de los datos experimentales, y posteriormente utilizan estos parámetros para predecir los valores de K y el equilibrio de las fases; además, incluyen los procedimientos para el método UNIFAC de contribuciones de grupo desarrollado por Gmehling, Fredenslund y Rasmussen (*Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, 1980). En los dos se utiliza el método de Hayden y O'Connell [*Ind. Chem. Eng. Process Des. Dev.*, **14**, 209 (1975)] para calcular Φ_i^V en la ecuación (13-4). Cuando la temperatura del sistema es mayor que la temperatura crítica

de uno o más componentes de la mezcla, Prausnitz *et al.* utilizan la constante de la ley de Henry $H_{i,M}$ en vez del producto $\gamma_i^L \Phi_i^L$ en la ecuación (13-4). De otra manera, Φ_i^L se evalúa a partir de los datos de la presión de vapor, con una corrección de Poynting, para la fugacidad del vapor saturado. Cuando la presión total es menor que aproximadamente 202.6 kPa (2 atm) y todos los componentes de la mezcla tienen una temperatura crítica que es mayor que la temperatura del sistema, entonces $\Phi_i^L = P_i^{\text{sat}}/P$ y $\Phi_i^V = 1.0$. En este caso, la ecuación (13-4) se reduce a

$$K_i = \gamma_i^L P_i^{\text{sat}}/P \quad (13-10)$$

que se conoce como ley de Raoult modificada para el valor de K . Si, además, la fase líquida es ideal, entonces $\gamma_i^L = 1.0$, lo que se conoce

$$K_i = P_i^{\text{sat}}/P \quad (13-11)$$

como ley de Raoult para el valor de K y depende exclusivamente de la presión de vapor P_i^{sat} de los componentes de la mezcla.

GRADOS DE LIBERTAD Y VARIABLES DE DISEÑO

Definiciones Para procesos de separación será posible una solución de diseño, si el número de ecuaciones independientes es igual que el número de incógnitas

$$N_i = N_v - N_c$$

donde N_v es el número total de variables (incógnitas) que se incluyen en el proceso en estudio, N_c es el número de relaciones restrictivas entre las incógnitas (ecuaciones independientes) y N_i se denominará número de variables de *diseño*. En analogía con el análisis de la regla de las fases N_i recibe casi siempre el nombre de *grados de libertad* o *variancia*. Se trata del número de variables que debe especificar el diseñador para definir una operación única (solución) del proceso.

Las variables N_i en que se debe interesar al diseñador de un proceso de separación son las siguientes:

1. Concentraciones de las corrientes. Por ejemplo, fracciones mol.
2. Temperaturas.
3. Presiones.
4. Gastos (o caudales).
5. Variables de repetición N_r .

Los tres primeros tipos son variables intensivas. El cuarto tipo es una variable extensiva que no se toma en consideración en el análisis habitual de la regla de las fases. La quinta no es variable intensiva ni extensiva, sino el único grado de libertad que usa el diseñador cuando especifica la frecuencia con que se repetirá un elemento dado en una unidad. Por ejemplo, una sección de columna de destilación se compondrá de una serie de etapas en equilibrio y cuando el diseñador especifique el número de etapas que contendrá la sección, el o ella utilizará el único grado de libertad representado por la variable de repetición ($N_r = 1.0$). Si la columna de destilación contiene más de una sección (p. ej., por encima y por debajo de la etapa de alimentación), se deberá especificar el número de etapas en cada sección y existirán tantas variables de repetición como secciones, o sea, $N_r = 2$.

Las diversas relaciones restrictivas N_c se pueden dividir en los tipos que siguen:

1. Inherentes.
2. De balance de masas.
3. De balance de energía.
4. De distribución de fases.
5. De equilibrio químico.

Las *restricciones inherentes* son, por lo común, el resultado de definiciones y toman la forma de identidades. Por ejemplo, el concepto de la etapa de equilibrio incluye las restricciones inherentes de que $T^V = T^L$ y $P^V = P^L$ en donde los exponentes V y L se refieren a las corrientes de salida en equilibrio.

Las restricciones de balance de masas son los balances C que se escriben para los componentes presentes en el sistema (puesto que se analizan mezclas no reactivas, cada compuesto químico presente es un componente en la regla de las fases). Una alternativa consiste en escribir $C-1$ balances por componente y un balance global de masas.

Las restricciones de distribución de fases reflejan el requisito de que $f_i^V = f_i^L$ en equilibrio donde f es la fugacidad. Esto queda expresado por la ecuación (13-1). En los sistemas de vapor-líquido, se debe reconocer siempre que todos los componentes aparecen hasta cierto punto en las dos fases y habrá esa restricción para todos y cada uno de los componentes del sistema. En sistemas de vapor-líquido-líquido, cada componente tendrá tres de esas restricciones, pero sólo dos son independientes. En general, donde todos los componentes existan en todas las fases, el número de relaciones restrictivas que se deben al fenómeno de distribución será $C(N_p - 1)$, en donde N_p es el número de fases presente.

Para los efectos del análisis, las formas en que las relaciones restrictivas sean expresadas, carece de importancia. Únicamente el número de tales restricciones es importante.

Análisis de elementos Un elemento se define como parte de una unidad más compleja. La unidad puede ser el total de o sólo una parte del proceso completo. Se aplicará la estrategia de analizar todos los elementos que aparecen en un proceso de separación y determinar el número de variables de diseño asociadas a cada uno de ellos. A continuación, los elementos apropiados se pueden combinar con rapidez para formar las unidades descadas y se combinan las diversas unidades para formar el proceso completo. Por supuesto, se debe dejar margen para las corrientes de conexión (*intercorrientes*), cuyas variables se cuentan dos veces cuando se unen elementos o unidades.

El elemento más simple de preparar es una *corriente homogénea única*. Las variables necesarias para definir una corriente homogénea en un punto dado son las siguientes.

	N_i
Concentraciones	$C-1$
Temperatura	1
Presión	1
Intensidad	1
	$C+2$

No hay relaciones restrictivas cuando se toma en consideración la corriente sólo en un punto. Henley and Seader (*Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, Wiley, New York, 1981) cuentan todas las concentraciones C como variables, pero, a su vez, se tienen que incluir

13-24 DESTILACIÓN

$$\sum_i x_i = 1.0 \quad \text{o} \quad \sum_i y_i = 1.0$$

como una restricción.

Un divisor de corrientes separa simplemente una corriente en dos o más corrientes de la misma composición. Véase la figura 13-21 que muestra la división del líquido superior condensado L_c en destilado D y reflujo L_{N+1} . Si se desea, se puede permitir que el divisor opere en forma no adiabática. Se incluyen tres corrientes de masa y una posible "corriente de energía"; por tanto,

$$N_f = 3(C + 2) + 1 = 3C + 7$$

Cada corriente de masa contribuye con $C + 2$ variables; pero una "corriente de energía" sólo tiene como variable su régimen nominal q . Las restricciones independientes son las que siguen:

	N_f
Inherentes:	
identidades de T y P entre L_{N+1} y D	2
identidades de concentración entre L_{N+1} y D	$C - 1$
Balances de masa	C
Balance de energía	1
Restricciones de distribución	$2C + 2$

El número de variables de diseño para el elemento lo da

$$N_f = N_f - N_f = (3C + 7) - (2C + 2) = C + 5$$

La especificación de la corriente de alimentación L_c ($C + 2$ variables), la razón L_{N+1}/D , la "fuga de calor" q , y la presión de cualesquiera de las corrientes que salen del divisor utiliza estas variables de diseño y define la operación única del divisor.

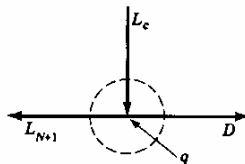


FIG. 13-21 Divisor de corrientes.

En la figura 13-22 se presenta una etapa de equilibrio simple sin alimentaciones ni salidas laterales. Cuatro corrientes de masas y una corriente de fuga de calor (o adición de calor), proporcionan el siguiente número de variables.

$$N_f = 4(C + 2) + 1 = 4C + 9$$

Las corrientes de vapor y líquido V_n y L_n , respectivamente, están en equilibrio entre sí por definición y, por consiguiente, están a las mismas T y P . Estas dos identidades inherentes, cuando se suman a C balances por componente, un balance de energía y las C relaciones de distribución fásica dan

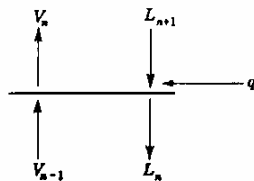


FIG. 13-22 Etapa de equilibrio simple

$$N_f = 2C + 3$$

y, a continuación,

$$N_f = N_f - N_f = (4C + 9) - (2C + 3) = 2C + 6$$

Especificaciones	N_f
Especificación de L_{N+1} corriente líquida	$C + 2$
Especificación de V_n corriente de vapor	$C + 2$
Presión de cualesquiera corriente de salida	1
Fuga de calor q	1
	$2C + 6$

Estas variables de diseño se pueden utilizar como sigue:

En la tabla 13-5 se resumen los resultados de los análisis para todos los diversos elementos que se encuentran comúnmente en procesos de destilación. Los detalles de análisis los da Smith (*Design of Equilibrium Stage Processes*, McGraw-Hill, New York, 1967), y en forma algo más diferente Henley y Seader (*op. cit.*).

Análisis de unidades Una *unidad* se define como una combinación de elementos. Una unidad puede constituir o no el proceso completo. Por definición

$$N_u = N_r + \sum_i N_f$$

y

$$N_u = N_u - N_u$$

donde N_u se refiere a las nuevas relaciones restrictivas (identidades) que se presentan cuando se combinan los elementos. N_u no incluye ninguna de las restricciones que se tomaron en consideración al calcular los N_f para los diversos elementos. Incluye sólo las identidades de corrientes que existen en cada intercorriente entre dos elementos. Las variables de las intercorrientes ($C + 2$) se cuentan en cada uno de los dos elementos, al calcular sus respectivos N_f . Por consiguiente, se deben contar ($C + 2$) nuevas relaciones restrictivas para cada intercorriente en la combinación de elementos, para evitar las redundancias.

TABLA 13-5 Variables de diseño N_f para varios elementos

Elemento	N_f	N_f	N_f
Corriente homogénea	$C + 2$	0	$C + 2$
Divisor de corriente	$3C + 7$	$2C + 2$	$C + 5$
Mezclador de corrientes	$3C + 7$	$C + 1$	$2C + 6$
Bomba	$2C + 5$	$C + 1$	$C + 4$
Calentador	$2C + 5$	$C + 1$	$C + 4$
Enfriador	$2C + 5$	$C + 1$	$C + 4$
Condensador total	$2C + 5$	$C + 1$	$C + 4$
Rehervidor total	$2C + 5$	$C + 1$	$C + 4$
Condensador parcial	$3C + 7$	$2C + 3$	$C + 4$
Rehervidor parcial	$3C + 7$	$2C + 3$	$C + 4$
Estado de equilibrio simple	$4C + 9$	$2C + 3$	$2C + 6$
Etapa de alimentación	$5C + 11$	$2C + 3$	$3C + 8$
Etapa de corriente lateral	$5C + 11$	$3C + 4$	$2C + 7$
Vaporización instantánea en equilibrio adiabático	$3C + 6$	$2C + 3$	$C + 3$
Vaporización instantánea en equilibrio no adiabático	$3C + 7$	$2C + 3$	$C + 4$

La columna simple de absorción que se muestra en la figura 13-23 se analizará aquí para ilustrar el procedimiento. Esta unidad consiste en una serie de etapas simples de equilibrio. La especificación del número de etapas N utiliza la variable simple de repetición y

$$N_u = N_r + \sum_i N_f = 1 + N(2C + 6)$$

puesto que N_f (tabla 13-5). E 2) nuevas identidades combinan los variables de d $N_u = N_u$.

FIG. 13-23 U

Se pueden util

Dos corrientes
Número de eta
Presión de cual
etapa
Fuga de calor e

Una unidad
grama esquem
ción, un cond
líneas de guion
tituyen el proc
consideración
esos seis elem

Elemento (o un

Condensador u
Divisor de refl
 $N - (M + 1)$ eta
Etapa de alime
 $(M - 1)$ etapas
Rehervidor par

puesto que $N_f^* = 2C + 6$ para una etapa simple en equilibrio (véase la tabla 13-5). Hay $2(N-1)$ intercorrientes y, por ende, $2(N-1)(C+2)$ nuevas identidades (no contadas previamente) aparecen cuando se combinan los elementos. La resta de esas restricciones de N_f^* da N_f^* , las variables de diseño que tiene que especificar el diseñador.

$$N_f^* = N_f^* - N_c^* = N_f^* + \sum_i N_i^* - N_c^* \\ = [1 + N(2C + 6)] - [2(N-1)(C+2)] \\ = 2C + 2N + 5$$

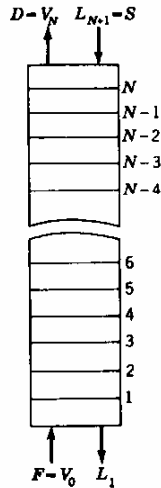


FIG. 13-23 Unidad simple de absorción o extracción.

Se pueden utilizar como sigue:

Especificaciones	N_f^*
Dos corrientes de alimentación	$2C + 4$
Número de etapas N	1
Presión de cualesquiera de las corrientes que salen de cada etapa	N
Fuga de calor en cada etapa	N
	$2C + 2N + 5$

Una unidad más compleja aparece en la figura 13-24, que es un diagrama esquemático de una columna de destilación, con una alimentación, un condensador total y un reboilador parcial. Se encierran con líneas de guiones los seis elementos conectados (o unidades) que constituyen el proceso de destilación. Las variables N_f^* que se deben tomar en consideración en el análisis de todo el proceso son la suma de N_f^* para esos seis elementos, ya que aquí $N_r = 0$. Utilizando la tabla 13-5,

Elemento (o unidad)	$N_f^* = \sum_i N_i^*$
Condensador total	$C + 4$
Divisor de reflujo	$C + 5$
$N - (M + 1)$ etapas de equilibrio	$2C + 2(N - M - 1) + 5$
Etapas de alimentación	$3C + 8$
$(M - 1)$ etapas de equilibrio	$2C + 2(M - 1) + 5$
Reboilador parcial	$C + 4$
	$10C + 2N + 27$

Aquí, las dos unidades de etapas $N - (M + 1)$ y $(M - 1)$ son tratadas como simples elementos. La combinación de elementos crea nueve intercorrientes; por consiguiente

$$N_c^* = 9(C + 2) = 9C + 18$$

El número de variables de diseño es

$$N_f^* + N_v^* - N_c^* = (10C + 2N + 27) - (9C + 18) = C + 2N + 9$$

Un conjunto de especificaciones que es particularmente conveniente para las soluciones por computadora es

Especificaciones	N_f^*
Presión de cualquier corriente que sale de cada etapa (incluyendo el recalentador)	N
Presión de la corriente que sale del condensador	1
Presión de cualquier corriente que sale del divisor de reflujo	1
Fuga de calor en cada etapa (excluye el recalentador)	$N - 1$
Fuga de calor en el divisor de reflujo	1
Corriente de alimentación	$C + 2$
Temperatura del reflujo	1
Número total de etapas N	1
Número de etapas abajo de la alimentación M	1
Razón de destilado D/F	1
Razón de reflujo, (L_{N+1}/D)	$C + 2N + 9$

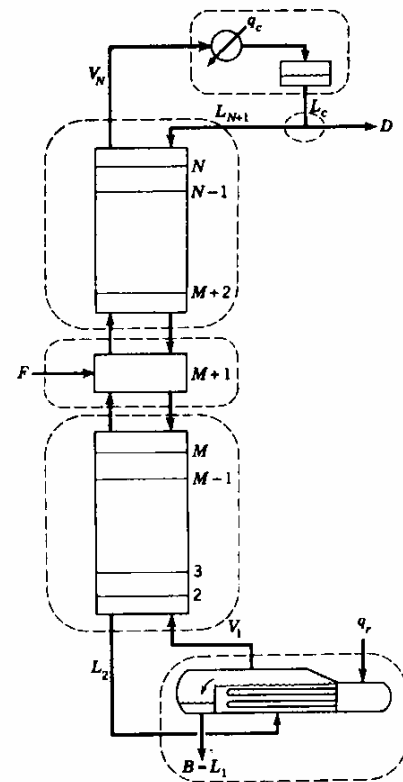


FIG. 13-24 Columna de destilación con una alimentación, condensador total y reboilador parcial.

$$3) = 2C + 6$$

N_f^*
$C + 2$
$C + 2$
1
1
$2C + 6$

sigue:

s análisis para todos mente en procesos de (Design of Equili-; 1967), y en forma

so una combinación l proceso completo.

ctivas (identidades) ntos. N_f^* no incluye sideración al calculo las identidades de dos elementos. Las n en cada uno de los ?or consiguiente, se is para cada intercor las redundancias.

arios

N_f^*
2
$C + 2$
1
$2C + 6$
1
$C + 4$
1
$C + 4$
1
$C + 4$
1
$C + 4$
3
$C + 4$
3
$2C + 6$
3
$3C + 8$
4
$2C + 7$
3
$C + 3$
3
$C + 4$

ra en la figura 13-23 Esta unidad consiste especificación del nú- etición y

$$C + 6)$$

las unidades de

N_i^*
$C + 2N + 9$
$C + 2N + 6$
$2C + 2N + 5$
$C + 2N + 3$
$2C + 2N + 5$
$C + 2N + 3$
$2C + 2N + 6$
$2C + 2N + 9$
$2C + 2N + 12$

IMPLE

presión del tambor y las temperaturas del la eratura del punto de mezcla es igual a la ze que $\Sigma y_i = 0.1$ en e las x_i son todavía otadas por las z_i , el incluye un método de in especificada hace ifica la temperatura, a que satisface esta

igual a z_i , y se debe el caso del punto de or, para determinar especificada. O, si se presión del punto de

do de un punto sobre ientra entre el punto de una vaporización . Excepto para una



instantánea.

mezcla binaria ideal, los procedimientos para calcular una vaporización instantánea isotérmica son iterativos. Un método popular es el propuesto por Rachford y Rice [J. Pet. Technol., 40(10), sec. 1, p. 19, y sec. 2, p. 3 (october, 1952)], en el que se toma como base $F = 1.0$, el balance en moles del componente ($Fz_i = Vy_i + Lx_i$), la relación de la distribución de fases ($K_i = y_i/x_i$) y el balance total de moles ($F = V + L$). Al combinar lo anterior, se obtiene

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (13-12)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (13-13)$$

$$\text{Como } \Sigma x_i - \Sigma y_i = 0, \quad f(V) = \sum_i \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + V(K_i - 1)} = 0 \quad (13-14)$$

La ecuación (13-14) se resuelve en forma iterativa para V y a continuación se calculan los valores de x_i y y_i a partir de las ecuaciones (13-12) y (13-13), y L de la ecuación del balance total de moles. Para resolver la ecuación (13-14) se puede utilizar cualesquiera de los varios procedimientos numéricos para encontrar la raíz, como, por ejemplo, el método de Newton-Raphson, el de la secante, el de la falsa posición o el de la bisección. Los valores de K_i son constantes si son independientes de las composiciones del líquido y del vapor. De otra manera, estos valores deben corregirse periódicamente, por los efectos de las composiciones, quizás después de cada iteración, utilizando los valores prorrateados de x_i y y_i , obtenidos a partir de las ecuaciones (13-12) y (13-13). En general, las iteraciones deben continuarse hasta que el valor calculado de V sea igual o se encuentre dentro de ± 0.0005 del valor de V , que se utilizó para iniciar la iteración. Cuando Σx_i y Σy_i convergen, ambas estarán muy cercanas al valor de 1 y, si se desea, T_1 se puede calcular a partir de un balance de energía en la válvula, siempre y cuando no se utilice un intercambiador de calor. En forma opcional, si, como se mencionó anteriormente, T_1 está fija, se debe agregar un intercambiador de calor antes, después o en lugar de la válvula, con una carga de calor requerida, que se calcula a partir de un balance de energía. Los límites de aplicabilidad de las ecuaciones (13-12) a (13-14) son el punto de burbuja, en el cual $V = 0$ y $x_i = z_i$, y el punto de rocío en el que $L = 0$ y $y_i = z_i$. En estos puntos, la ecuación (13-12) se reduce a la ecuación del punto de burbuja

$$\sum_i K_i z_i = 1 \quad (13-15)$$

y la ecuación del punto de rocío

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (13-16)$$

Para una alimentación binaria, la especificación de la temperatura y presión del tambor de vaporización instantánea determina las concentraciones de la fase de equilibrio, que están relacionadas con los valores de K por

$$x_1 = (1 - K_2)/(K_1 - K_2) \quad y \quad y_1 = (K_1 K_2 - K_1)/(K_2 - K_1)$$

El balance de moles se puede reacomodar como

$$V = \frac{z_1(K_1 - K_2)/(1.0 - K_2) - 1.0}{K_1 - 1.0}$$

Si K_1 y K_2 son exclusivamente funciones de la temperatura y presión (soluciones ideales), la curva de vaporización instantánea se puede calcular directamente, sin iteración.

Vaporización instantánea adiabática En la figura 13-25, si P_2 y las condiciones de la corriente de alimentación (es decir, F , z_i , T_1 y P_1) se conocen, el cálculo de T_2 , V , L , y_i y x_i se llama vaporización instantánea adiabática. Además, en las ecuaciones (13-12) a (13-14) y la del balance total de moles debe incluirse el siguiente balance de energía,

cerca de la combinación de la válvula y tambor de vaporización instantánea:

$$H^F F = H^V V + H^L L \quad (13-17)$$

Al tomar como base $F = 1.0$ mol y eliminar L en el balance total de moles, la ecuación (13-17) se transforma en

$$f_2(V, T_2) = H^F - V(H^V - H^L) - H^L = 0 \quad (13-18)$$

Con T_2 , que ahora es la incógnita, la ecuación (13-17) se convierte en

$$f_1(V, T_2) = \sum_i \frac{z_i(1 - K_i)}{1 + V(K_i - 1)} = 0 \quad (13-19)$$

Se han desarrollado varios procedimientos iterativos para la resolución simultánea de las ecuaciones (13-18) y (13-19), para V y T_2 . Con frecuencia, y en especial cuando la alimentación tiene componentes con un intervalo estrecho de volatilidad, la convergencia es pronta en un método rápido, en el que se supone un valor de T_2 , la ecuación (13-19) se resuelve iterativamente, por el procedimiento de vaporización instantánea isotérmica y, utilizando el valor de V , se resuelve la ecuación (13-18) en forma iterativa para la nueva aproximación de T_2 . Este valor se utiliza después para iniciar el siguiente ciclo, hasta que convergen T_2 y V . Sin embargo, si los componentes de la alimentación tienen un amplio intervalo de volatilidad, es mejor invertir la secuencia y suponer un valor de V , resolver la ecuación (13-19) para T_2 , resolver la ecuación (13-18) para V y después, repetir el ciclo. Si los valores de K y/o las entalpías son sensibles a los valores de las composiciones desconocidas de las fases, quizá sea necesario resolver en forma simultánea las ecuaciones (13-18) y (13-19) por medio de una técnica iterativa adecuada como la de Newton u otra similar. Opcionalmente, se puede aplicar el método de las dos hileras de Boston y Britt [Comput. Chem. Eng., 2 109 (1978)], que también es adecuado para cálculos difíciles de vaporización instantánea isotérmica.

Otras especificaciones de la vaporización instantánea También son posibles las especificaciones del tambor de vaporización instantánea, además de (P_2 , T_2) y (P_2 , adiabática); sin embargo, deben aplicarse con cuidado para evitar situaciones imposibles. Por ejemplo, el valor de K y H para el programa por computadora Mod II de GPA permite que el usuario también especifique (P_2 , V/F) y (T_2 , V/F).

Vaporización instantánea de tres fases Los cálculos de la vaporización instantánea de equilibrio en una sola etapa se complican considerablemente cuando se puede formar otra fase líquida, como en las mezclas de agua e hidrocarburos. Los procedimientos para calcular estos casos se conocen como métodos para la vaporización instantánea en tres fases, que para el caso general proporcionan Henley y Rosen (Material and Energy Balance Computations, Wiley, New York, 1968, cap. 8). Cuando las dos fases líquidas son casi insolubles entre sí, pueden considerarse por separado y aplicar procedimientos relativamente sencillos, como los analizados por Smith (Design of Equilibrium Stage Processes, McGraw-Hill, New York, 1963). La condensación de dichas mezclas puede dar por resultado que se forme una fase líquida antes que la otra.

Mezclas complejas Por lo general, no se dispone de los análisis de alimentación, en términos de las concentraciones de los componentes, para mezclas complejas de hidrocarburos con un punto final de ebullición superior aproximadamente a 38°C (100°F) (n -pentano). Un método para manejar alimentaciones como ésta consiste en dividirla en pseudocomponentes (fracciones con puntos de ebullición cercanos) y posteriormente estimar la fracción mol y el valor de K para cada componente. Edmister [Ind. Eng. Chem., 47, 1685 (1955)] y Maxwell (Data Book on Hydrocarbons, Van Nostrand, Princeton, N.J., 1958) dan gráficas que son útiles para esta estimación. Una vez que se dispone de los valores de K , se procede con el cálculo, como se describió antes para las mezclas de componentes múltiples. Otros métodos para las mezclas complejas son el de la American Society for Testing Materials (ASTM) y el de la curva del punto de ebullición verdadero (TBP) de la

mezcla. Posteriormente se utilizan correlaciones empíricas para construir la curva de vaporización instantánea de equilibrio a presión atmosférica (EVF), que se puede corregir para la presión de operación

deseada. Un análisis de este método y las gráficas necesarias se presenta en una subsección posterior titulada "Destilación del petróleo y mezclas complejas."

MÉTODOS GRÁFICOS PARA LA DESTILACIÓN BINARIA

INTRODUCCIÓN

La destilación en etapas múltiples en condiciones de operación continuas y a régimen permanente se utiliza mucho en la práctica para separar muy diversas mezclas. En la tabla 13-7, tomada de un estudio de Mix, Dweck, Weinberg y Armstrong [*Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 76, 192, 10 (1980)], aparece una lista de los componentes clave para 27 procesos industriales de destilación. El diseño de las columnas con etapas múltiples se puede realizar por métodos gráficos cuando la mezcla de alimentación sólo contiene dos componentes. El diagrama x - y [McCabe and Thiele, *Ind. Eng. Chem.*, 17, 605 (1925)] utiliza sólo las relaciones de equilibrio y el balance de moles, pero sólo es riguroso para los sistemas en que los efectos de la energía sobre las velocidades del vapor y líquido que salen de las etapas son despreciables. El diagrama de concentración-entalpía [Ponchon, *Tech. Mod.*, 13, 20, 55 (1921)] y Savarit [*Artis Metiers*, 65, 142, 178, 241, 266, 307 (1922)] utiliza también el balance de energía y es riguroso cuando se dispone

TABLA 13-7 Componentes clave para los procesos de destilación, con importancia industrial

Componentes clave	Número típico de platos
Sistemas de hidrocarburos	
Etileno-etano	73
Propileno-propano	138
Propileno-1-3-butadieno	40
1-3 Butadieno-vinil acetileno	130
Benceno-tolueno	34, 53
Benceno-etil benceno	20
Benceno-dietil benceno	50
Tolueno-etil benceno	28
Tolueno-xilenos	45
Etil-benceno-estireno	34
<i>o</i> -Xileno- <i>m</i> -Xileno	130
Sistemas orgánicos	
Metanol-formaldehído	23
Dicloroetano-tricloroetano	30
Ácido acético-anhídrido acético	50
Anhídrido acético-diacetato de etileno	32
Acetato de vinilo-acetato de etilo	90
Etilén-glicol-dietilén-glicol	16
Cumeno-fenol	38
Fenol-acetofenona	39, 54
Sistemas acuosos	
HCN-agua	15
Ácido acético-agua	40
Metanol-agua	60
Etanol-agua	60
Isopropanol-agua	12
Acetato de vinilo-agua	35
Oxido de etileno-agua	50
Etilén-glicol-agua	16

de suficientes datos calorimétricos para construir el diagrama sin suposiciones.

La disponibilidad de las computadoras ha disminuido la confianza en los métodos gráficos. Aun así, los diagramas son útiles para aproximaciones rápidas y para demostrar los efectos de las diferentes variables de diseño. El diagrama x - y es el más conveniente para estos propósitos y su empleo se explica detalladamente en esta subsección. El diagrama de concentración-entalpía fue proporcionado por Smith (*Design of Equilibrium Stage Processes*, McGraw-Hill, New York, 1963) y Henely y Scader (*Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*, Wiley, New York, 1981).

DATOS DE EQUILIBRIO DE FASES

En la figura 13-27 aparecen los tres tipos de curvas de equilibrio binario. El diagrama x - y se grafica casi siempre para el componente más volátil (denotado con el subíndice 1) en la región donde se realiza la destilación. La curva A muestra el caso más usual, en el que el componente 1 permanece como el más volátil en todo el intervalo de composición. La curva B es característica de muchos sistemas (p. ej., etanol-agua) en los que el componente que es más volátil, para bajos valores de x_1 , se vuelve menos volátil que el otro componente, a valores elevados de x_1 . Las composiciones del vapor y del líquido son idénticas en el azeótropo, donde la curva B cruza la diagonal de 45°. En la curva C se forma un azeótropo heterogéneo con dos fases líquidas.

Los azeótropos limitan la separación que se puede obtener entre los componentes por destilación simple. Para el sistema descrito por la curva B, la máxima concentración del producto que sale por la parte superior con una alimentación en la que $x_1 = 0.25$ es la composición

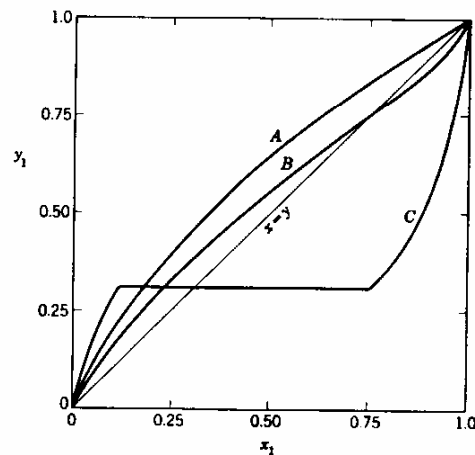


FIG. 13-27 Curvas típicas de equilibrio binario. Curva A, sistema con volatilidad normal. Curva B, sistema con azeótropo homogéneo (una fase líquida). Curva C, sistema con azeótropo heterogéneo (dos fases líquidas en equilibrio con una fase de vapor).

azeotrópica.
una compos

La regla d
bitraria dos
En consecua
temperatura
común y los
diagrama x - y
volumen. La
de flujo de l
de equilibrio
que casi sien
En ocasion
objeto de est
aplicar la ecu

la cual, como

para utilizarla

MÉTODO

Líneas de
representaci
de operación
la necesidad d
un derrame m
constante de l
punto de adici
líquido es con

La suposici
siciones anter
de vaporizaci
ciones son la
que no hay ef
siciones se ap
cercanos. El e
puede ilustrar
de balance de
la alimentació
supone que la
 $V_n = V_{n-2}$ y el
volventes 1 y 2

donde y y x ti
identificar sól
ecuación (13-
pendiente y D

El efecto de
diante la figu
sección de la c

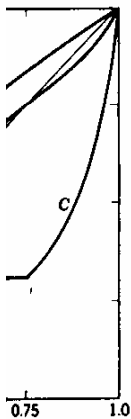
donde los apó
Puesto que la
si se retira una
Si la corrie
balance para la

se necesitan se pre-
dicción del petróleo y

el diagrama sin su-

inuido la confianza
n útiles para aproxi-
las diferentes varia-
ante para estos pro-
esta subsección. El
cionado por Smith
w-Hill, New York,
aration Operations
i).

s de equilibrio bina-
el componente más
donde se realiza la
en el que el compo-
intervalo de compo-
s sistemas (p. ej.,
is volátil, para bajos
componente, a valo-
del líquido son idé-
agonal de 45°. En la
os fases líquidas.
de obtener entre los
tema descrito por la
que sale por la parte
5 es la composición



1A, sistema con volati-
(una fase líquida). Cur-
vas en equilibrio con

azeotrópica. En forma similar, una alimentación con $x_1 = 0.9$ produce una composición del producto de fondo no inferior a la del azeótropo.

La regla de las fases sólo permite que se especifiquen en forma arbitraria dos variables, en un sistema binario de dos fases en equilibrio. En consecuencia, las curvas de la figura 13-27 se pueden graficar a temperatura o presión constantes, pero no a ambas. La última es más común y los datos que aparecen en la tabla 13-1 son para este caso. El diagrama x - y se puede graficar para las fracciones mol, en peso o en volumen. Las unidades utilizadas posteriormente para las velocidades de flujo de las fases deben concordar con las utilizadas para los datos de equilibrio. En esta sección se utilizan las fracciones mol, que son las que casi siempre se emplean.

En ocasiones se puede suponer constante la volatilidad relativa, con objeto de estimar rápidamente la curva de equilibrio. En este caso, al aplicar la ecuación (13-12) a los componentes 1 y 2,

$$\alpha = K_1/K_2 = y_1 x_2 / x_1 y_2$$

la cual, como $x_2 = 1 - x_1$ y $y_2 = 1 - y_1$ se puede reexpresar como

$$y_1 = \frac{x_1 \alpha}{1 + (\alpha - 1)x_1} \quad (13-20)$$

para utilizarla en el cálculo de los puntos de la curva de equilibrio.

MÉTODO DE McCABE-THIELE

Líneas de operación El método de McCabe-Thiele se basa en la representación de las ecuaciones de balance de materia como las líneas de operación en el diagrama x - y . Las líneas se hacen rectas (y se evita la necesidad del balance de energía) mediante la suposición de que hay un *derrame molar constante*. Se supone que el flujo de la fase líquida es constante de bandeja a bandeja en cada sección de la columna entre el punto de adición (alimentación) y el de retiro (producto). Si el flujo del líquido es constante, el flujo del vapor tendrá que ser también constante.

La suposición del derrame molar constante representa varias suposiciones anteriores. La más importante de ellas es la de calores molares de vaporización iguales para los dos componentes. Las otras suposiciones son la de que la operación es adiabática (sin "fugas de calor") y que no hay efectos de calor de mezcla o de calor sensible. Estas suposiciones se aproximan más, para isómeros con puntos de ebullición cercanos. El efecto de las suposiciones sobre el método de cálculo se puede ilustrar mediante la figura 13-28, que muestra dos envoltorios de balance de materiales que cortan la sección superior (por encima de la alimentación superior o la corriente lateral) de la columna. Si se supone que la velocidad L_{n+1} es idéntica a L_n , entonces se tendrá que $V_n = V_{n+1}$ y el balance de materiales de componentes para las dos envoltorios 1 y 2 se puede representar por medio de

$$y_n = (L/V)x_{n+1} + (Dx_D/V) \quad (13-21)$$

donde y y x tienen subíndices de etapa n o $n+1$ pero L y V se deben identificar sólo con la sección de la columna a la que se aplican. La ecuación (13-21) tiene la forma analítica de una línea recta; L/V es la pendiente y Dx_D/V es intersección y en $x_1 = 0$.

El efecto del punto de retiro de una corriente lateral se ilustra mediante la figura 13-29. La ecuación de balance de materiales para la sección de la columna por debajo de la corriente lateral es

$$y_n = \frac{L'}{V'} x_{n+1} + \frac{Dx_D + Sx_S}{V'} \quad (13-22)$$

donde los apóstrofes distinguen L y V abajo de la corriente lateral. Puesto que la corriente lateral tiene que ser una fase saturada, $V = V'$, si se retira una corriente lateral líquida y $L = L'$, si se trata de un vapor.

Si la corriente lateral en la figura 13-29 fuera una alimentación, el balance para la sección por debajo de la alimentación sería

$$y_n = \frac{L'}{V'} x_{n+1} + \frac{Dx_D - Fx_F}{V'} \quad (13-23)$$

Se pueden escribir ecuaciones similares para la sección del fondo de la columna. Para la envoltorio que se muestra en la figura 13-30,

$$y_m = (L''/V'')x_{m+1} - (Bx_B/V) \quad (13-24)$$

donde se utiliza el subíndice m para identificar el número de la etapa en la sección del fondo.

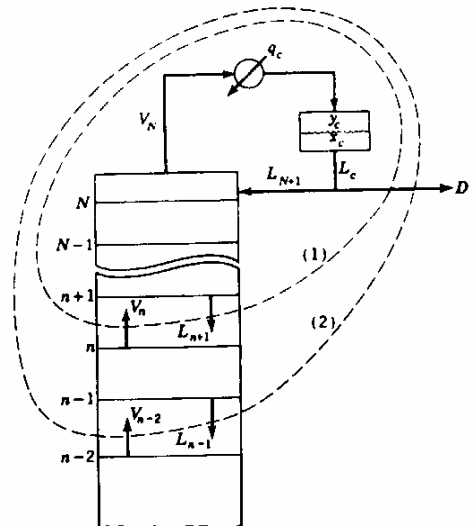


FIG. 13-28 Dos envoltorios de balance de materiales en la sección superior de una columna de destilación.

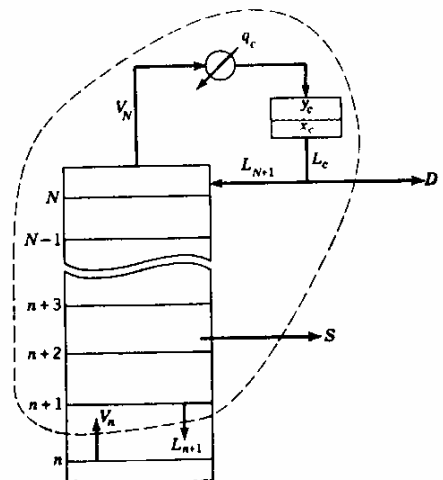


FIG. 13-29 Envoltorio de balance de materiales que contiene dos corrientes laterales, D y S , donde S representa un producto de corriente lateral que se retira por encima del plato de alimentación.

Las ecuaciones como la (13-21) a la (13-24), cuando se traza en el diagrama x - y , proporcionan un juego de líneas que se denominan *de operación*. Un punto en la línea de operación representa dos *corrientes* que *pasan*, y la línea de operación misma es el sitio de todos los pares

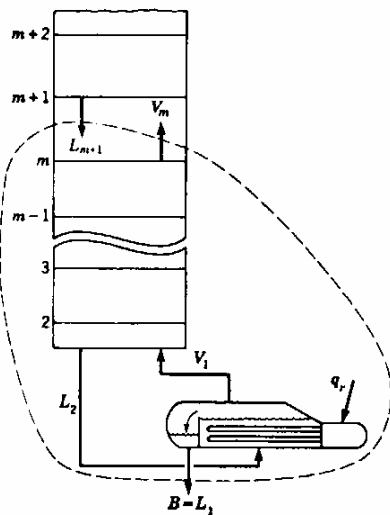


FIG. 13-30 Envoltorio de balance de materiales en torno al extremo inferior de la columna. El reboilador parcial es la etapa de equilibrio 1.

posibles de corrientes de paso dentro de la sección de la columna a la que se aplica la línea.

Se puede localizar una línea de operación en el diagrama x - y si 1) se conocen dos puntos de la línea o 2) se conocen un punto y la pendiente. Los puntos conocidos en una línea de operación suelen ser su intersección con la diagonal $x = y$ o su intersección con otra línea de operación.

La pendiente L/V de la línea de operación se denomina *razón de reflujo interno*. Esta razón, en la ecuación de la línea de operación para la sección superior de la columna [véase la ecuación (13-21)] se relaciona con la *razón de reflujo externo* $R = L_{N+1}/D$ por medio de

$$\frac{L}{V} = \frac{L_{N+1}}{V_N} = \frac{RD}{(1+R)D} = \frac{R}{1+R} \quad (13-25)$$

cundo la corriente de reflujo L_{N+1} es un líquido saturado.

Condición térmica de la alimentación La pendiente de la línea de operación cambiará siempre que pase una alimentación o una corriente lateral. Para calcular este cambio es conveniente introducir una cantidad q que se define mediante las ecuaciones que siguen para una corriente de alimentación F :

$$L' = L + qF \quad (13-26)$$

$$V = V' + (1 - q)F \quad (13-27)$$

Los apóstrofes denotan las corrientes por debajo de la etapa en que se introduce la alimentación. La q es la medida de la condición térmica de la alimentación y representa los moles de líquido saturado que se forman en la etapa de alimentación por mol de material alimentado. Tómense los siguientes valores para las diversas condiciones térmicas posibles de la alimentación:

- líquido subenfriado: $q > 1$
- líquido saturado: $q = 1$
- parcialmente vaporizada: $1 > q > 0$
- vapor saturado: $q = 0$
- vapor sobrecalentado: $q < 0$

El valor de q para una alimentación dada se puede estimar a partir de

$$q = \frac{\text{energía para convertir 1 mol de alimentación en vapor saturado}}{\text{calor molar de vaporización}} \quad (13-28)$$

Se pueden escribir ecuaciones análogas a la (13-26) y la (13-27) para una corriente lateral, pero q será siempre 1 o 0, según que la corriente lateral se tome de la corriente de líquido o la de vapor.

La q se puede utilizar para deducir la *ecuación de línea q* para una alimentación o una corriente lateral. La "línea q de la alimentación" es el sitio de intersección de todos los puntos de las dos líneas de operación que se encuentran en la etapa de alimentación o corriente lateral. Esta intersección se debe producir a lo largo de la sección de la línea q entre la curva de equilibrio y la diagonal $x = y$. En el punto de intersección el mismo punto x , y debe satisfacer tanto la ecuación de la línea de operación por encima de la etapa de alimentación (o corriente lateral) como la que se encuentra por debajo de la etapa de alimentación o corriente lateral. Al restar una ecuación de la otra se obtiene, para una etapa de alimentación

$$(V - V')y = (L - L')x + Fx_F \quad (13-29)$$

que, cuando se combina con las ecuaciones (13-26) y (13-27), da la ecuación de la línea q

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} \quad (13-30)$$

En la figura 13-31 se muestra una construcción típica de línea q para una alimentación parcialmente vaporizada. Se puede demostrar con facilidad que la línea q debe intersectar la diagonal en x_F . La pendiente de la línea q es $q/(q-1)$. Todos los casos de las 5 líneas q se muestran en la figura 13-32.

En la deducción de la ecuación (13-28) se supuso una columna con una sola alimentación, sin corrientes laterales. Sin embargo, se obtiene el mismo resultado para otras configuraciones de columnas. En la figura 13-33 aparecen construcciones típicas de la línea q para etapas con corriente lateral. Obsérvese que la línea q para una corriente lateral debe intersectar siempre la diagonal en la composición (y_5 o x_5) de la corriente lateral.

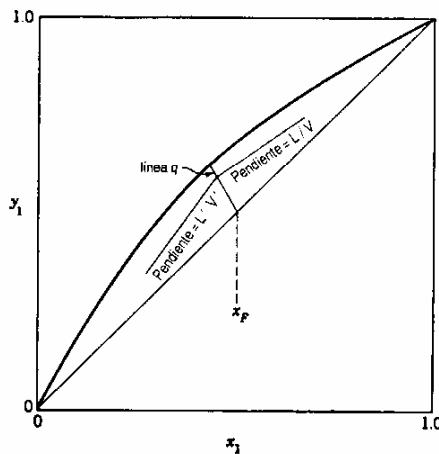


FIG. 13-31 Intersección típica de las dos líneas de operación en la línea q para una etapa de alimentación. La línea q que se muestra corresponde a una alimentación parcialmente vaporizada.

En la figura 13-33 se muestran también las intersecciones de las líneas operacionales con la línea de construcción de la diagonal. La línea de operación superior debe intersectar siempre la diagonal en la com-

FIG. 13-32
1) líquido saturado, 2) alir
rada, 4) alim
subenfriado. F

posición de
yendo $x = y$
la ecuación r
nas en las cu
de operación
composición

en vapor saturado
1
26) y la (13-27) para
gún que la corriente
por.
de línea q para una
la alimentación" es
los líneas de opera-
o corriente lateral.
sección de la línea q
el punto de interse-
cción de la línea de
(o corriente lateral)
de alimentación o
se obtiene, para una

x_F

26) y (13-27), da la

(13-28)

pica de línea q para
uede demostrar con
en x_F . La pendiente
líneas q se muestran

so una columna con
embargo, se obtiene
columnas. En la fi-
línea q para etapas
una corriente lateral
cción (y_S o x_S) de la



ración en la línea q para
responde a una alimen-

ntersecciones de las lí-
la diagonal. La línea
diagonal en la com-

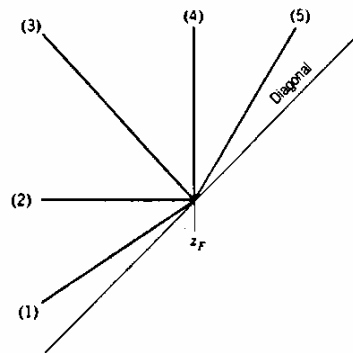


FIG. 13-32 Los cinco casos de las líneas q : 1) alimentación de vapor sobrecalentado, 2) alimentación de vapor saturado, 3) alimentación parcialmente evaporada, 4) alimentación de líquido saturado y 5) alimentación de líquido subenfriado. Pendiente de la línea $q = q/(q-1)$.

posición de producto del domo x_D . Esto se puede demostrar sustituyendo $x = y$ en la ecuación (13-21) y utilizando $V-L=D$ para reducir la ecuación resultante a $x = x_D$. De modo similar (excepto para columnas en las cuales la corriente abierta se introduce en el fondo), la línea de operación del fondo se debe intersectar siempre la diagonal en la composición del producto del fondo x_B .

Construcción de la etapa de equilibrio En la figura 13-34 se muestra el uso alternativo de la curva de equilibrio y la línea de operación para "levantar" etapas de equilibrio. Las porciones trazadas de la curva de equilibrio (curvadas) y la línea de operación (recta) cubren la gama de composiciones que existen en la sección de la columna que se muestra en la esquina inferior derecha. Si y_n y x_n representan las composiciones (en función del componente más volátil) del vapor y el líquido en equilibrio que salen de la etapa n , entonces, el punto (y_n, x_n) en la curva de equilibrio debe representar la etapa de equilibrio n . La línea de operación es el sitio para las composiciones de todos los pares posibles de corrientes de paso dentro de la sección y , por consiguiente, una línea horizontal (de guiones) en y_n debe pasar por el punto (y_n, x_{n+1}) de la línea de operación, puesto que y_n y x_{n+1} representan corrientes de paso. De modo similar, una línea vertical (de guiones) en x_n debe intersectar la línea operacional en el punto (y_{n-1}, x_n) . Las etapas de equilibrio por encima y por debajo de la etapa n se pueden localizar mediante una línea vertical a través de (y_n, x_{n+1}) para encontrar (y_{n+1}, x_{n+1}) y una línea horizontal a través de (y_{n-1}, x_n) para encontrar (y_{n-1}, x_{n-1}) . Se puede ver que es factible trabajar hacia arriba o hacia abajo de la columna, modificando el empleo de la línea de operación y la de equilibrio.

Construcción de la columna total En la figura 13-35 se muestra la construcción gráfica de una columna completa. El proceso trazado gráficamente se representa en la esquina inferior derecha del diagrama. Se trata de una columna existente con un número de bandejas reales equivalente a ocho etapas de equilibrio. Se utilizan un rehervidor parcial (equivalente a una etapa de equilibrio) y un condensador total. Esta configuración de columna se analizó antes (véase la Fig. 13-24) y se mostró que tiene $C + 2N + 9$ variables de diseño (grados de libertad) que se tienen que especificar para definir una operación única. Se utilizarán como sigue para la resolución gráfica:

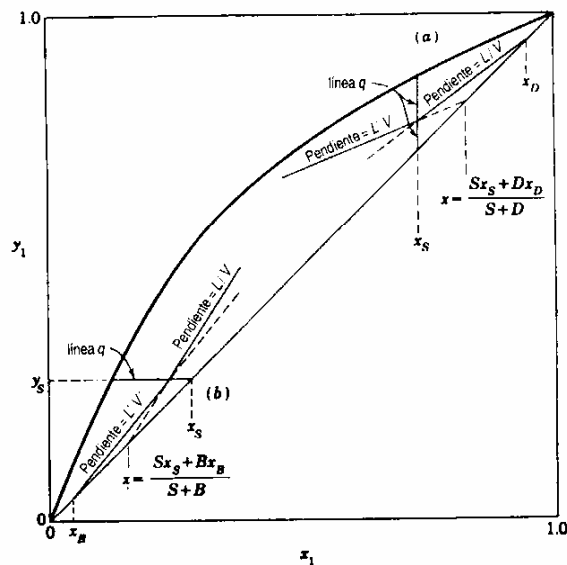


FIG. 13-33 Construcción típica para una corriente lateral que muestra la intersección de las dos líneas de operación con la línea q y con la diagonal $x = y$: a) Corriente lateral líquida cerca de la parte superior de la columna. b) Corriente lateral de vapor cerca del fondo de la columna.

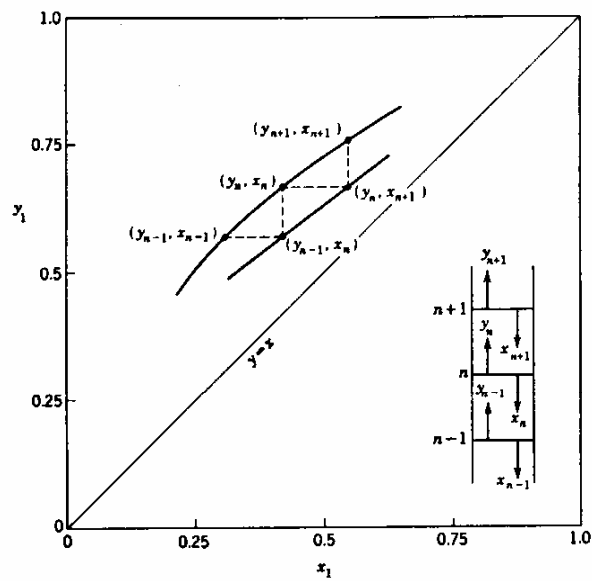


FIG. 13-34 Ilustración del modo en que se pueden localizar etapas de equilibrio en el diagrama x - y mediante el uso alternativo de la curva de equilibrio y la línea de operación.

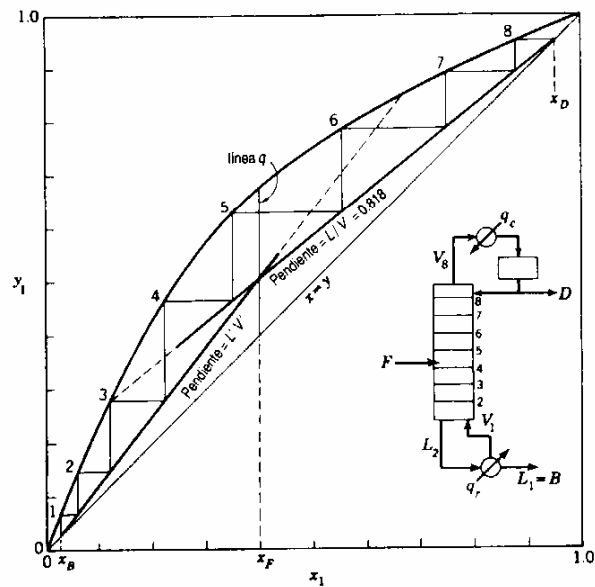


FIG. 13-35 Construcción para una columna con una alimentación de punto de burbuja, un condensador total y un rehervidor parcial.

Presiones en las
Presión del con
Fugas de calor d
Presión y fuga d
Corriente de alir
Ubicación de la
Número total de
Una pureza sup
Temperatura de
Razón de reflujo

Las presione
la presión segun
se ajustará a 40
en la columna.
representa los
Se supondrá
posición de alir
y la velocidad d
de líquido satu
se fija en la eta
La pureza su
tura de reflujo
de reflujo exte
En la soluci
composición di
ficaciones ante
por en el domo
xima de razón c
[2 000 (lb · mol
La resolución
razón de reflujo
0.818. A contin
traza la línea de

Especificaciones	N^*
Presiones en las etapas (incluyendo el rehervidor)	N
Presión del condensador	1
Fugas de calor de las etapas (excepto del rehervidor)	$N - 1$
Presión y fuga de calor en el divisor de reflujo	2
Corriente de alimentación	$C + 2$
Ubicación de la etapa de alimentación	1
Número total de etapas N	1
Una pureza superior	1
Temperatura de reflujo	1
Razón de reflujo externo	1
	$C + 2N + 9$

Las presiones se pueden especificar a cualquier nivel por debajo de la presión segura de trabajo de la columna. La presión del condensador se ajustará a 40 lb/in² abs y se desdénarán todas las caídas de presión en la columna. La curva de equilibrio que aparece en la figura 13-23 representa los datos a 40 lb/in² abs.

Se supondrá que todas las fugas de calor son despreciables. La composición de alimentación es 40% en mol del componente 1 más volátil y la velocidad de alimentación es 0.126 (kg · mol)/s [1 000 (lb · mol)/h] de líquido saturado ($q = 1$). La ubicación de la etapa de alimentación se fija en la etapa 4 y el número total de etapas en ocho.

La pureza superior se especificará como de $x_D = 0.95$. La temperatura de reflujo será la de punto de burbuja (reflujo saturado) y la razón de reflujo externo se ajustará a $R = 4.5$.

En la solución se obtendrán dos respuestas. Primeramente, ¿qué composición del producto del fondo x_B dará la columna en las especificaciones anteriores? En segundo lugar, ¿cuál será la relación de vapor en el domo V_N en esta operación y sobrepasará a la capacidad máxima de razón de vapor para esta columna, que es de 0.252 (kg · mol)/s [2 000 (lb · mol)/h] en las condiciones de la bandeja superior?

La resolución se inicia mediante la ecuación (13-25) para convertir la razón de reflujo externo de 4.5 en una razón de reflujo interno de $L/V = 0.818$. A continuación, se localiza el valor $x_D = 0.95$ en la diagonal y se traza la línea de operación superior, como se muestra en la figura 13-35.

Si se conociera el valor de x_B , se podría trazar inmediatamente la línea de operación del fondo a partir del valor x_B en la diagonal, hasta el punto necesario de intersección con la línea de operación superior sobre la línea q de alimentación. En este problema, puesto que el número de etapas está fijo, se debe encontrar por medio de tanteos el vapor de x_B que dé una línea de operación inferior que necesitará exactamente ocho etapas. Se supone un valor de x_B y se traza la línea operacional inferior resultante. La evaluación de las etapas se puede iniciar ya sea a partir de x_B o x_D ; en este caso, se utilizó x_B .

Obsérvese que se usa la línea de operación inferior hasta pasar la cuarta etapa, en cuyo momento pasa la construcción a la línea de operación superior. Esto es necesario porque las corrientes de vapor y líquido que se cruzan entre la cuarta y quinta etapas deben caer sobre la línea superior.

El valor de x_B que requiere exactamente ocho etapas de equilibrio es $x_1 = 0.026$. Un balance general de componentes da $D = 0.051$ (kg · mol)/s [405 lb · moles/h]. Entonces,

$$V_N = V_N = L_{N+1} + D = D(R + 1) = 0.051 (4.5 + 1.0) = 0.280 \text{ (kg · mol)/s [2 230 (lb · mol)/h]}$$

que sobrepasa a la capacidad de la columna de 0.252 (kg · mol)/s [2 007 (lb · moles)/h]. Esto significa que la columna no puede proporcionar un rendimiento de producto superior a 40.5% con una pureza del 95%. Se debe reducir la especificación de la pureza o conformarse con un rendimiento más bajo. Si se conserva la especificación de $x_D = 0.95$, se debe reducir el índice de reflujo. Esto hará que la línea operacional superior vipotee hacia arriba en torno a su punto fijo de $x = 0.95$ sobre la diagonal. La nueva intersección de la línea superior con la línea q estará más cerca de la curva de equilibrio. Entonces, la x_B deberá ascender a lo largo de la diagonal, porque las ocho etapas no "llegarán" tan lejos como antes. La concentración más alta de x_B reducirá la recuperación de componente 1 en el producto superior al 95%.

En la figura 13-36 se muestran gráficamente otra columna completa con una alimentación parcialmente vaporizada, una corriente lateral líquida y un condensador total.

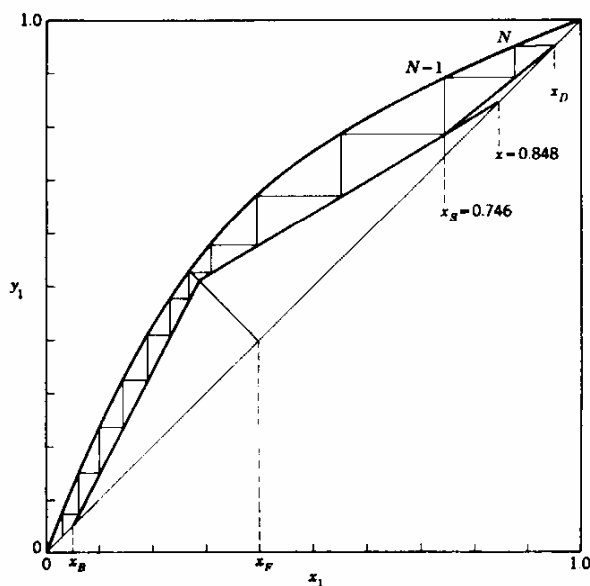


FIG. 13-36 Solución gráfica para una columna con una alimentación parcialmente evaporada, una corriente lateral líquida y un condensador total.

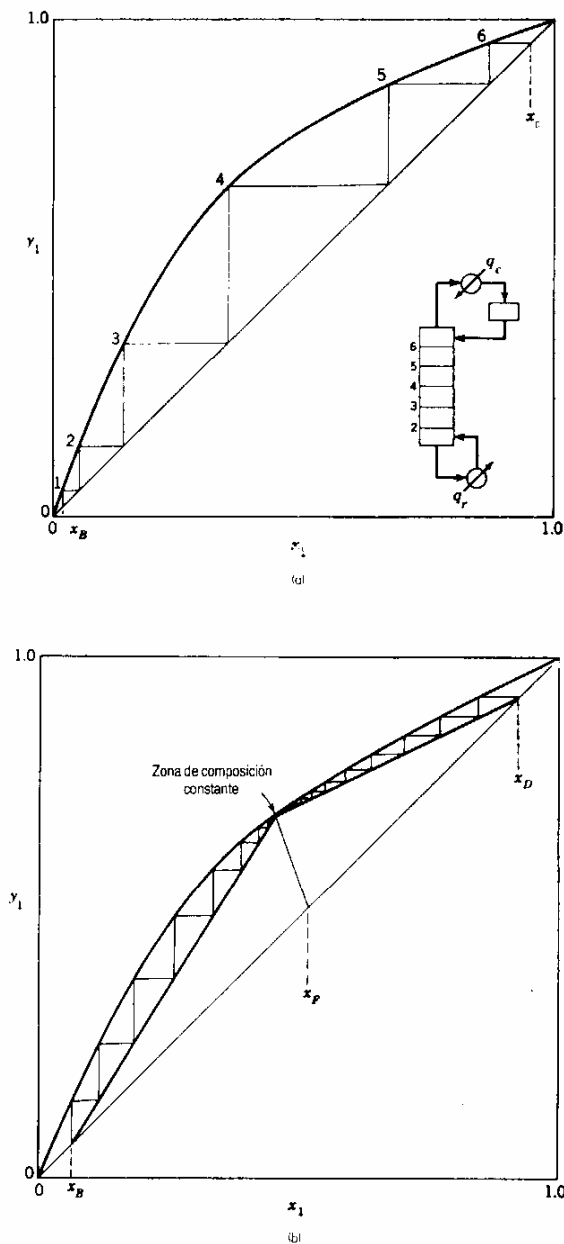


FIG. 13-37 Diagrama de McCabe-Thiele para casos limitativos. a) Etapas mínimas para una columna operando a reflujo total sin alimentaciones o productos. b) Reflujo mínimo para un sistema binario de volatilidad normal.

de la parte superior
cificadas son x
cada en la sección
ten que la línea
etapas superior
ral de líquido,
rriente lateral
lateral y la su
velocidad, el p

x

Este punto, más
línea q de la co
cción de la línea
la pendiente d
debe ir del val
de intersección
escalonan de l
alimentación (l
mente, 11.4 et
Las etapas d
11.4 se dividir
ese cociente se
reales. Por eje
caso representa
jas reales nece

Localización
localización de
to dado de otra
la mayor separ
bien, si no se es
tación es el qu
separación esp
esos criterios s
jada de la curv

A partir de la
tación hubiera
viera diseñand
diseñador. No
etapa de alime
mente como se
na. Se puede v
que se perman
mucho a la cu
que concierne

Etapas mín
funciona a refl
terial en la colu
lador de conde
ción, se hace fu
del domo es co
Asimismo, tod
a la columna o
todos los punto
($L/V = 1.0$), la
vés de la colu
de etapas que s
tre x_B y x_D .

Reflujo mín
zón que, si se d
número infinit
tre dos compo
una separación
En la figura 13-
me se reduce l
hacia arriba, pi
 x_D , hasta que u

de la parte superior, y un condensador total. Las concentraciones especificadas son $x_F = 0.40$, $x_B = 0.05$ y $x_D = 0.95$. La razón L/V especificada en la sección superior es de 0.818. Esas especificaciones permiten que la línea operacional superior se localice y que se eleven las dos etapas superiores para determinar la composición de la corriente lateral de líquido, $x_S = 0.746$. La línea de operación por debajo de la corriente lateral debe intersectar la diagonal en la "unión" de la corriente lateral y la superior. Puesto que se especificó que S es igual a D en velocidad, el punto de intersección es

$$x = \frac{(1.0)(0.746) + (1.0)(0.95)}{1.0 + 1.0} = 0.848$$

Este punto, más el de intersección de las dos líneas de operación sobre la línea q de la corriente lateral (vertical en $x_S = 0.746$), permite la ubicación de la línea de operación media (también se hubiera podido utilizar la pendiente de dicha línea mediana). La línea de operación inferior debe ir del valor x_B especificado sobre la diagonal al punto necesario de intersección en la línea q de alimentación. En este caso, las etapas se escalonan de la parte superior hacia abajo. Se utiliza el sitio óptimo de alimentación (la sexta etapa) y se requiere un total de, aproximadamente, 11.4 etapas para alcanzar el valor especificado de $x_B = 0.05$.

Las etapas de equilibrio fraccionario tienen significado. La cifra de 11.4 se dividirá por la eficiencia de una bandeja y después de obtenido ese cociente se debe efectuar el redondeo a un número entero de bandejas reales. Por ejemplo, si la eficiencia promedio por bandeja para el proceso representado en la figura 13-36 fuera del 80%, el número de bandejas reales necesarias sería de $11.4/0.8 = 14.3$, que se redondearía a 15.

Localización de la etapa de alimentación El sitio óptimo para la localización de la etapa de alimentación es el lugar que, con un conjunto dado de otras especificaciones operacionales, dará como resultado la mayor separación entre x_D y x_B con un número dado de etapas. O bien, si no se especifica el número de etapas, el sitio óptimo de alimentación es el que requiere el número más bajo de etapas para lograr una separación específica entre x_D y x_B . Siempre se satisfará cualquiera de esos criterios si se utiliza en cada etapa la línea de operación más alejada de la curva de equilibrio, como se indica en la figura 13-35.

A partir de la figura 13-35 se puede ver que el sitio óptimo de alimentación hubiera sido la quinta bandeja para esta operación. Si se estuviera diseñando una nueva columna, esa hubiera sido la elección del diseñador. No obstante, cuando se modela una columna existente, la etapa de alimentación en el diagrama debe corresponder tan estrechamente como sea posible a la bandeja real de alimentación de la columna. Se puede ver que una alimentación muy mal situada (que requiera que se permanezca con una línea de operación hasta que se acerque mucho a la curva de equilibrio) puede ser un gran desperdicio, en lo que concierne a la eficiencia de las etapas.

Etapas mínimas En la figura 13-37a se muestra una columna que funciona a reflujo total. Se ha cargado una cantidad suficiente de material en la columna para llenar el rehervidor, las bandejas y el acumulador de condensado superior hasta sus niveles de trabajo. A continuación, se hace funcionar la columna sin alimentación y toda la corriente del domo es condensada de regreso como reflujo ($L_{N+1} = V_N$ y $D = 0$). Asimismo, todo el líquido que llega al rehervidor se vaporiza y regresa a la columna como vapor. Puesto que F , D y B son cero, $L_{N+1} = V_N$ en todos los puntos de la columna. Con una pendiente igual que la unidad ($L/V = 1.0$), la línea de operación debe coincidir con la diagonal a través de la columna. La operación de reflujo total da el número mínimo de etapas que se requieren para efectuar una separación específica entre x_B y x_D .

Reflujo mínimo La razón de reflujo mínimo se define como la razón que, si se disminuye en una cantidad infinitesimal, necesitaría un número infinito de etapas para lograr una separación especificada entre dos componentes. El concepto sólo tiene sentido si se especifica una separación entre dos componentes y no se da el número de etapas. En la figura 13-37b se ilustra la condición de reflujo mínimo. Conforme se reduce la razón de reflujo, las dos líneas de operación oscilan hacia arriba, pivoteando en torno a los valores especificados de x_B y x_D , hasta que uno de ellos o los dos toquen la curva de equilibrio. Para

curvas de equilibrio con la forma de la que se muestra, el contacto se produce en la línea q de alimentación. Con frecuencia, una curva de equilibrio descenderá más cerca de la diagonal a concentraciones más altas. En esos casos, la línea de operación superior puede hacer contacto antes de que su punto de intersección sobre la línea q llegue a la curva de equilibrio. Siempre que aparece el contacto, la intersección de la línea de operación con la curva de equilibrio produce un punto de acumulación que contiene un número muy grande de etapas y se forma una zona de composición constante.

Recalentadores y condensadores intermedios En la figura 13-38 se dibujó con líneas continuas la columna de destilación que aparece en la figura 13-2a y que opera con un intercalentador y un intercondensador, aparte del recalentador y condensador normales. Las líneas punteadas corresponden a la destilación simple en la que sólo se utilizan el recalentador de fondos y el condensador de la parte superior. Las cargas totales de calentamiento y condensación son las mismas para ambas columnas. Como demostró Kayihan [Am. Inst. Chem. Eng. J. Symp. Ser., 76, 192, 1 (1980)], la adición de intercalentadores e intercondensadores incrementa la eficiencia termodinámica, pero requiere etapas adicionales, como se observa por la posición de las líneas de operación en la figura 13-38.

Razón óptima de reflujo En la figura 13-39 se muestran el efecto general de la razón de reflujo operacional sobre los costos fijos, los costos operacionales y la suma de ellos. En situaciones ordinarias, el mínimo de la curva de costos totales caerá generalmente en una razón de reflujo operacional de aproximadamente 1.1 a 1.5 veces el valor mínimo $R = L_{N+1}/D$, con el valor más bajo correspondiente a un valor de la volatilidad relativa cercana a 1.

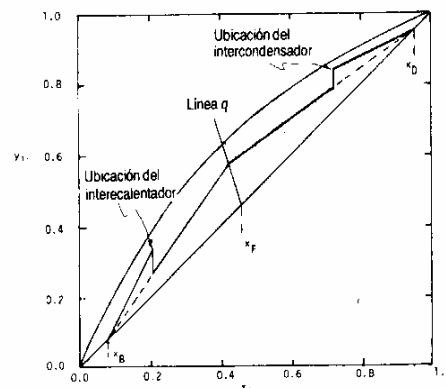


FIG. 13-38 Diagrama de McCabe-Thiele para columnas con y sin intercalentador e intercondensador.

Separaciones difíciles Algunas operaciones binarias pueden plantear problemas especiales, debido a los requisitos de pureza extrema para uno o los dos productos o por una volatilidad relativa extremadamente baja, cercana a 1. El diagrama x - y es conveniente para escalar etapas a purezas extremas, si se traza en un papel log-log. La curva de equilibrio en valores muy bajos de x_1 , en papel gráfico ordinario, se puede suponer casi siempre que es una línea recta con un término de intersección de cero que se puede expresar como sigue:

$$y = (y/x)x + 0.0$$

donde la pendiente y/x es una constante. La necesidad de conocer la pendiente se elimina al tomar el logaritmo de los dos lados

$$\log y = \log x + \log (y/x)$$

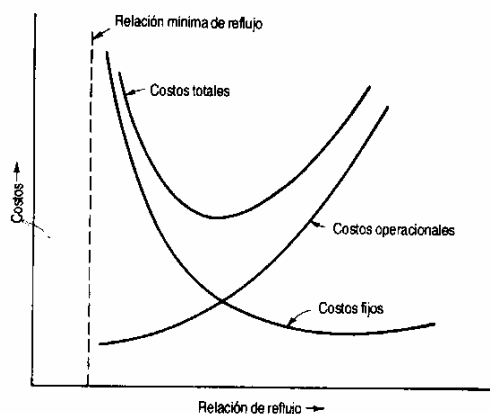


FIG. 13-39 Ubicación del reflujo óptimo para una alimentación dada y una separación específica.

y trazar y en función de x en una gráfica log-log para dar una línea recta con una pendiente de la unidad. La pendiente y/x es ahora un término de intersección que no se tiene que conocer. Por consiguiente, basta un punto de la curva de equilibrio para localizar dicha curva en la gráfica log-log. La línea de operación será curva en la gráfica log-log y se localizará trazando la ecuación apropiada de balance de materiales. Tanto la línea de equilibrio como la de operación se pueden extender a cualquier nivel de pureza que se desee.

Un sistema de volatilidad relativa constante puede ser manejada en forma conveniente por medio de la ecuación de Smoker [Trans. Am. Inst. Chem. Eng. 34, 165(1938)]. Se muestra la deducción de la ecuación, y su empleo lo ilustra Smith (*op. cit.*).

Eficiencia de las etapas El empleo de la eficiencia de plato de Murphree es particularmente conveniente en diagramas x - y . La eficiencia de Murphree se define para la fase de vapor como sigue:

$$\eta = (y_n - y_{n-1}) / (y_n^* - y_{n-1}) \quad (13-29)$$

donde y_n^* es la composición de vapor que estaría en equilibrio con el líquido que sale de la etapa n y es el valor leído de la curva de equilibrio. y_{n-1} y y_n son los valores reales (no de equilibrio) para las corrientes de vapor que salen de las etapas $n-1$ y n , respectivamente. Obsérvese que los valores y_{n-1} y y_n presuponen que las corrientes de vapor están completamente mezcladas y son de composición uniforme. Se puede definir una eficiencia análoga para la fase líquida.

En la figura 13-40 se ilustra la aplicación de una eficiencia de Murphree en fase vapor de 50% en un diagrama x - y . Se traza una curva de "seudoequilibrio" a mitad de camino (sobre una línea vertical) entre las líneas de operación y la curva de equilibrio verdadero. Esta última

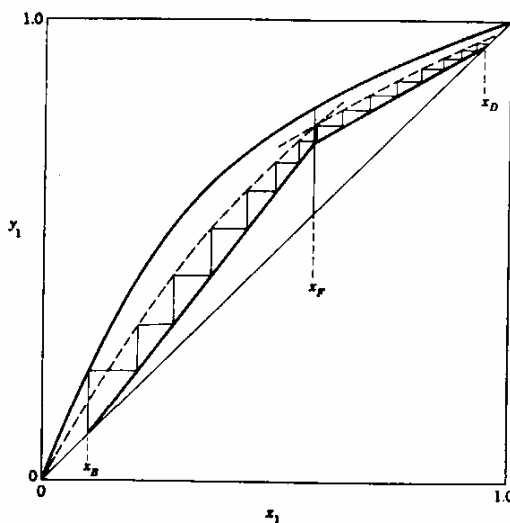


FIG. 13-40 Aplicación de una eficiencia de Murphree de 50% en fase de vapor a cada etapa de la columna (excluyendo el rehervidor). Cada etapa del diagrama corresponde a una etapa real.

curva se utiliza para la primera etapa (se supone que el rehervidor parcial es una etapa de equilibrio); pero para todas las demás etapas se supone que el vapor que sale de cada etapa se acerca al valor de equilibrio y_n^* sólo un 50% de la distancia. En consecuencia, las etapas de la figura 13-40 representan bandejas reales.

La aplicación de una eficiencia constante a cada etapa, como se hace en la figura 13-40 no dará, en general, el mismo resultado obtenido cuando se divide el número de etapas de equilibrio (obtenidas al utilizar la curva de equilibrio real) por el mismo factor de eficiencia.

La predicción y el empleo de eficiencias de etapas se describen detalladamente en la Sección 18.

Operaciones diversas No se presentan aquí los diagramas x - y para otras configuraciones de columnas, debido a limitaciones de espacio. Los conceptos omitidos son *condensadores parciales*, *columnas de rectificación* (con la alimentación introducida a la etapa del fondo), *columnas de agotamiento* (con la alimentación introducida a la etapa superior), reflujo total en la sección superior, pero no en la inferior y la introducción de vapor abierto a la etapa del fondo, para eliminar el rehervidor. Esas configuraciones se analizan en la obra de Smith (*op. cit.*) y Henley y Seader (*op. cit.*), quienes también describen el más riguroso método Ponchon-Savarit, el cual no se incluye aquí.

MÉTODOS APROXIMADOS EN LA DESTILACIÓN DE MULTICOMPONENTES

INTRODUCCIÓN

Los métodos abreviados de cálculo para la resolución aproximada de problemas de operaciones de varias etapas y multicomponentes siguen teniendo usos prácticos, aun cuando se dispone de computadoras que permiten obtener soluciones más rigurosas. Con frecuencia, los datos disponibles de equilibrio de fases y entalpía no son suficientemente precisos para justificar los prolongados métodos rigurosos. O bien, en estudios intensos de diseño y optimización, se pueden desarrollar con

rapidez y en forma poco costosa muchos casos, mediante un método abreviado para definir aproximadamente las especificaciones óptimas que se pueden investigar a continuación en forma más exacta, mediante un método riguroso. Este procedimiento permite ahorrar un tiempo costoso de computadora, porque el tiempo que se requiere para un método riguroso suele sobrepasar al necesario para un método abreviado en un factor de 10 o más. Si no se dispone de una computadora, el diseñador tiene que depender exclusivamente del método abreviado, porque el tiempo que se requiere para la resolución manual por un método riguroso suele ser prohibitivo.

En esta su para la dest Smith-Brink nes de difere de separaci cidades de J Fenske-Und jo total de F correlación real de la col una separaci tanto, los m diseño, respu cuando las t aproximada se puede pre lución riguro el usuario de más estrech continuació guientes en e Ampliacione ciones compl Eng. Sci., 33, respectivame aproximado j 21, 1930), p final de esta s

MÉTODO

Ampliando el Inst. Chem. E que se puede a la destilac destilación es

$$f = \frac{R}{1 - S}$$

donde R es la senta la fracci dad S es el fac cada grupo de $K_i' V'/L'$. Los parte superior la sección inf de si se utiliza. es básicament pas inferiores

Si la alimentat

La ecuación un rehervidor etapa más baja sea su forma. I con un conden posible entre l condensador p tando N en 1.0



e 50% en fase de vapor
ida etapa del diagrama

se el rehervidor par-
las demás etapas se
ra al valor de equi-
lia, las etapas de la

etapa, como se hace
resultado obtenido
obtenidas al utilizar
eficiencia.

pas se describen de-

diagramas x-y para
aciones de espacio.
iales, columnas de
la etapa del fondo),
roducida a la etapa
no en la inferior y la
do, para eliminar el
obra de Smith (op.
en describen el más
cluye aquí.

ES

mediante un método
eficaces óptimas
más exacta, median-
te ahorrar un tiempo
quiere para un mé-
h método abreviado
na computadora, el
método abreviado,
manual por un mé-

En esta subsección se presentan dos métodos cortos aproximados para la destilación simple de multicomponentes. El método de Smith-Brinkley (SB) se basa en la solución analítica de las ecuaciones de diferencias finitas, que se pueden expresar para los procesos de separación por etapas cuando se conocen o se suponen las velocidades de flujo de las etapas o de las interetapas. El método de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) combina la ecuación de reflujo total de Fenske y la de reflujo mínimo de Underwood, con una correlación gráfica de Gilliland, que relaciona el comportamiento real de la columna con las condiciones de reflujo total y mínimo para una separación especificada entre dos componentes clave. Por lo tanto, los métodos SB y FUG son métodos del valor nominal y de diseño, respectivamente. Ambos métodos dan mejores resultados cuando las mezclas son casi ideales. Los dos métodos requieren aproximadamente el mismo tiempo para la resolución y no siempre se puede predecir cuál dará resultados que se acerquen más a la solución rigurosa. Si se debe hacer un trabajo amplio de exploración, el usuario deberá determinar primeramente qué método representa más estrechamente los procesos de separación que interesan y, a continuación, utilizar ese método para todos los estudios subsiguientes en el sistema de que se trate.

Ampliaciones del método SB para mezclas no ideales y configuraciones complejas fueron desarrolladas por Eckert y Hlavacek [Chem. Eng. Sci., 33, 77 (1978)] y Eckert [Chem. Eng. Sci., 37, 425, (1982)], respectivamente, pero no se analizan aquí. Sin embargo, el método aproximado y muy útil de Kremser [Nat. Pet. New, 22(21), 43 (May 21, 1930)], para aplicarse a absorbedores y separadores se analiza al final de esta subsección.

MÉTODO DE GRUPO DE SMITH-BRINKLEY

Ampliando el desarrollo de Kremser (op. cit.), Smith y Brinkley [Am. Inst. Chem. Eng. J., 6, 446 (1960)] presentaron una ecuación general que se puede aplicar a los procesos de absorción y extracción, así como a la destilación. La forma de la ecuación que se aplica al proceso de destilación esquematizada en la figura 13-1 es, para cada componente i ,

$$f = \frac{(1 + S_n^{N-M}) + R(1 - S_n)}{(1 - S_n^{N-M}) + R(1 - S_n) + hS_n^{N-M}(1 - S_n^{M+1})} \quad (13-30)$$

donde R es la razón de reflujo externo L_{N+1}/D y $f = (B_{xi}/F_{xi})_i$ representa la fracción de i que sale con el producto de los fondos. La cantidad S es el factor de separación (para el componente i) y se define para cada grupo de etapas en la columna por medio de $S_{ni} = K_i V/L$ y $S_{mi} = K_i' V'/L'$. Los valores de K_i , V y L son los valores eficaces para la sección de la parte superior de la columna; K_i' , V' y L' son los valores eficaces para la sección inferior a la etapa de alimentación. La cantidad h depende de si se utiliza K_i o K_i' para la etapa de alimentación. Si la alimentación es básicamente líquida, la etapa de alimentación se agrupa con las etapas inferiores y

$$h_i = \frac{K_i' L}{K_i L'} \left(\frac{1 - S_n}{1 - S_m} \right)_i \quad (13-31)$$

Si la alimentación es primordialmente vapor,

$$h_i = \frac{L}{L'} \left(\frac{1 - S_n}{1 - S_m} \right)_i \quad (13-32)$$

La ecuación (13-30) es aplicable a una columna de destilación con un rehervidor parcial o una entrada de calor a la etapa del fondo. La etapa más baja de equilibrio se debe numerar siempre con uno, sea cual sea su forma. La ecuación no es aplicable estrictamente a una columna con un condensador parcial, porque pasa por alto cualquier diferencia posible entre la composición superior y la de reflujo. El efecto de un condensador parcial se puede determinar aproximadamente aumentando N en 1.0.

En cualquier solución por computadora para problemas de destilación, sobre todo cuando se estudia una columna existente, conviene incluir en las especificaciones los cuatro conceptos que siguen:

1. N , el número total de etapas de equilibrio.
2. M , el número de etapas situadas por debajo de la alimentación.
3. El flujo máximo de vapor en algún punto de la columna.
4. El flujo total de destilado D .

La ecuación (13-30) resulta particularmente conveniente cuando se hacen esas especificaciones. La especificación de D y L (o V) junto con la de las variables de la corriente de alimentación (que se conocen siempre) fijan los flujos de las fases supuestas en las dos secciones de la columna. Entonces, la determinación de los factores de separación S_{ni} y S_{mi} depende de la estimación de los valores K_i individuales. Si se supone que las soluciones son ideales, los valores de K_i son sólo funciones de la temperatura y la presión de la columna especificada. Por tanto, la estimación de los valores K_i y, a su vez, los valores S_{ni} y S_{mi} para cada componente, se reducen, en sistemas de solución ideal, a la estimación de la temperatura eficaz en cada sección de la columna, o grupo de etapas.

Se supone que la temperatura eficaz de la sección es un tipo de promedio de la temperatura de la etapa de alimentación y la de la etapa final. El promedio más simple es el aritmético.

$$T_n = (T_N + T_{M+1})/2 \quad (13-33)$$

$$T_m = (T_{M+1} + T_1)/2 \quad (13-34)$$

Por supuesto, los valores finales T_N y T_1 deben ser, respectivamente, el punto de rocío del producto del domo calculado y el punto de burbuja del producto calculado del fondo. Esto deja sólo T_{M+1} que puede variar independientemente para obligar a la columna a satisfacer el flujo especificado de producto destilado o el flujo máximo de vapor. Esta técnica de iteración es análoga a la de un operador de columna que ajusta por tanteos la temperatura de la bandeja de control, hasta que la columna produzca los productos finales que se desean.

Ejemplo 1: Cálculo por el método SB Mediante el problema que sigue se ilustrará el uso de la ecuación (13-30). Se debe cerrar o parar un gran separador de C_4 - C_5 , con el objeto de efectuar reparaciones. Parte de su alimentación se desviará temporalmente hacia una columna menor que se encuentra disponible para utilizarla como reemplazo. La columna menor tiene sólo 11 bandejas con cachuchas de burbujeo más un rehervidor parcial. La alimentación entra a la bandeja del centro. Las experiencias del pasado con alimentaciones similares indican que los 11 platos más el rehervidor son, aproximadamente, equivalentes a 10 etapas de equilibrio y que la columna tiene una capacidad máxima de vapor por el domo de 1.75 veces el flujo de alimentación sobre la base molar. La columna funcionará a una presión de condensador de 827.4 kPa (120 lb/in² abs). La alimentación estará en su punto de burbuja ($q = 1.0$) en las condiciones del plato de alimentación y tiene la siguiente composición sobre la base de 0.0126 (kg·mol/s) [100(lb·mol/h)]:

Componente	F_{iF}
C_3	5
$i-C_4$	15
$n-C_4$	25
$i-C_5$	20
$n-C_5$	35
	100

La columna original tiene normalmente menos del 7% mol de $i-C_5$ en la parte superior y menos del 3% mol de $n-C_4$ en el producto del fondo, cuando funciona a una razón de destilado de $D/F = 0.489$. ¿Se pueden obtener esas purezas de productos en la columna menor a $D/F = 0.489$?

Se despreciarán las caídas de presión en la columna y los valores de K se leerán a 827 kPa (120 lb/in² abs), en las dos secciones de la columna. Se utilizará el nomograma de Priestner de la figura 13-14b como fuente de valores de K . Cuando se supone que hay un sobreflujo molar constante en cada sección, los índices en libras-mol por hora la sección superior y la inferior son como sigue:

Sección Superior	Sección Inferior
$D = (0.489)(100) = 48.9$	$B = 100 - 48.9 = 51.1$
$V = (1.75)(100) = 175$	$V' = V = 175$
$L = 175 - 48.9 = 126.1$	$L' = L + F = 226.1$
$V/L = 1.388$	$V'/L' = 0.7739$
	$L/L' = 126.1/226.1 = 0.5577$
	$R = 126.1/48.9 = 2.579$

NOTA: Para convertir libras-mol por hora en kilogramos-mol por segundo, multiplíquese por 1.26×10^{-4} .

Puesto que la alimentación entra a la mitad de la columna, $M = 5$ y $M + 1 = 6$. Las temperaturas iniciales de la etapa superior y la inferior se pueden estimar, suponiendo que hay una división de la alimentación y efectuando a continuación cálculos de punto de rocío y punto de burbuja, con la composición superior y la inferior resultantes. Las concentraciones de i -C₃ y n -C₄ obtenidas en la columna inicial más la D especificada de 48.9 se satisfacen mediante las siguientes separaciones supuestas:

Componente	Fx_F	Dx_D	Bx_B	x_D	x_B
C ₃	5	5.0	0.0	0.102	0.0
i -C ₄	15	14.5	0.5	0.296	0.010
n -C ₄	25	23.5	1.5	0.481	0.029
i -C ₅	20	3.4	16.6	0.070	0.325
n -C ₅	35	2.5	32.5	0.051	0.636
	100	48.9	51.1	1.000	1.000

El punto de rocío y el de burbuja de esos productos supuestos dan temperaturas de la etapa superior y la inferior de 347 K (165°F) y 386 K (236°F), respectivamente. El punto de burbuja de la alimentación es de 358 K (185°F) y esto se usará como primera suposición para la temperatura de la bandeja de alimentación (un promedio aritmético de las dos temperaturas supuestas en los extremos es un método más sencillo para obtener una suposición inicial de T_{M+1} y, en este ejemplo, hubiera estado más cerca del valor correcto). Los valores resultantes de T_n y T_m obtenidos a partir de las ecuaciones (13-33) y (13-34) son 352 K y 372 K (175 y 210°F).

La evaluación de la ecuación (13-30) para todos los componentes se hace mejor en forma tabular. En la tabla 13-8 se muestra el modo como se usan los valores iniciales de T_n y T_m para hacer la primera estimación de los índices de D y B y las composiciones asociadas del producto. Los valores h para componente se obtuvieron de la ecuación (13-31).

La D calculada en la tabla 13-8 es 43.83, que es considerablemente más bajo que el valor especificado de 48.9. Asimismo,

$$V_N = (1 + R)D = (3.579)(43.8) = 156.8$$

Que se encuentra por debajo de la capacidad de la columna de 175. Se debe elevar el perfil de temperatura de la columna.

La composición calculada del producto de la tabla 13-8 no se debe utilizar para estimar nuevas temperaturas en los extremos. La cantidad tomada en la parte

superior está tan por debajo de las especificaciones que las composiciones calculadas no pueden ser reales. La composición calculada en el domo es demasiado "ligera" y la composición calculada del fondo demasiado "pesada". Por consiguiente, lo mejor es no hacer nuevas estimaciones de las temperaturas de los extremos hasta que la D calculada esté más cerca del valor especificado. El perfil de temperaturas se puede elevar, aumentando la temperatura supuesta de la bandeja de alimentación y conservando las temperaturas anteriores de los extremos.

Si $T_{m+1} = 372$ K (210°F) se supone para el segundo intento, $T_n = 359.4$ K (187.5°F) y $T_m = 379$ K (223°F). Esas nuevas temperaturas dan los resultados que siguen:

Componente	f	Bx_B	Dx_D	x_B	x_D
C ₃	0.000789	0.004	4.996	0.000	0.101
i -C ₄	0.0232	0.348	14.65	0.007	0.296
n -C ₄	0.0900	2.25	22.75	0.045	0.459
i -C ₅	0.8125	16.25	3.75	0.322	0.076
n -C ₅	0.9031	31.61	3.39	0.627	0.067
		50.46	49.54	1.000	1.000

La nueva $D = 49.54$ se acerca lo suficiente a 48.9 para permitir el uso de las composiciones calculadas para estimar nuevas temperaturas de los extremos. Los cálculos de punto de rocío y burbuja proporcionan temperaturas de 346.1 K y 385 K (163.5 y 234°F), para la etapa superior y el rehornador respectivamente. Al promediar esas temperaturas con el valor supuesto previamente de $T_{M+1} = 372$ K (210°F) da $T_n = 358.9$ (186.7°F) y $T_m = 379$ K (222°F). Un tercer intento con esas temperaturas proporciona los resultados finales que aparecen a continuación. Para comparación, los números entre paréntesis son los resultados de una solución rigurosa por computadora, la cual se describe en la siguiente subsección.

Componente	f	Bx_B	Dx_D
C ₃	0.000825	0.004 (0.002)	4.996 (4.998)
i -C ₄	0.0253	0.379 (0.330)	14.6 (14.6)
n -C ₄	0.0964	2.41 (1.90)	22.6 (23.1)
i -C ₅	0.8216	16.4 (16.4)	3.57 (3.56)
n -C ₅	0.9098	31.8 (32.4)	3.16 (2.61)
		51.0	48.9

Para el método SB, la concentración de n -C₄ en el producto del fondo es de 4.7%, lo que sobrepasa al 3% obtenido en la columna mayor. Asimismo, la concentración i -C₅ en D es de 7.3%, lo cual excede del 7% obtenido previamente. Por ende, la columna menor no podrá satisfacer esas dos especificaciones a ningún flujo. El aumento de D por encima de 48.9 haría disminuir la concentración de n -C₄ en el producto del fondo; pero haría aumentar también la concentración de i -C₅ en la corriente superior. De modo similar, la disminución de D retiraría i -C₅ de la parte superior; pero haría aumentar también n -C₄ en la corriente del fondo. El método riguroso predice una concentración del fondo para n -C₄ de 3.7% y una concentración de destilado de 7.3% para i -C₅.

TABLA 13-8 Primer intento en la aplicación del método de Smith-Brinkley

Componente	K_{175}	S_n	K_{210}	S_m	K'	$\frac{1 - S_n}{1 - S_m}$	h	S_n^0	$1 - S_n^0$	$R(1 - S_n^0)$	Numerador
C ₃	3.03	4.21	3.83	2.96	1.28	1.63	1.15	1290	-1289	-8.27	-1297
i -C ₄	1.53	2.12	2.07	1.80	1.35	1.87	1.41	43	-42	-2.90	-44.9
n -C ₄	1.17	1.62	1.62	1.25	1.38	2.46	1.90	11.6	-10.6	-1.61	-12.2
i -C ₅	0.575	0.798	0.825	0.638	1.43	0.558	0.447	0.323	0.677	0.521	1.20
n -C ₅	0.485	0.673	0.720	0.557	1.48	0.738	0.611	0.140	0.860	0.843	1.70

Componente	S_m^0	$hS_m^0(1 - S_m^0)$	Denominador	f	Bx_B	Dx_D	x_B	x_D
C ₃	700	-1.037 000	-1.038 000	0.00125	0.006	4.994	0.000	0.114
i -C ₄	17.3	-987.7	-1.032	0.0435	0.625	14.375	0.011	0.328
n -C ₄	3.81	-61.7	-73.9	0.165	4.13	20.87	0.074	0.476
i -C ₅	0.069	0.1344	1.33	0.899	18.0	2.0	0.320	0.046
n -C ₅	0.036	0.0826	1.79	0.953	33.4	1.6	0.595	0.036
					56.16	43.83	1.000	1.000

MÉTODO FENSKÉ

En este método (1932) para realizar una separación de N . Las ecuaciones 598 (1946); 3 plean para esta ca de Gilliland figura 13-41, especificado lación Gilliland Separation 1981). La sig [(Int. Chem. i encaja razona

$$N - N_m$$

$$N + 1$$

donde $\Psi = (R$

La ecuación

o como

donde i es cu escogidoarbi

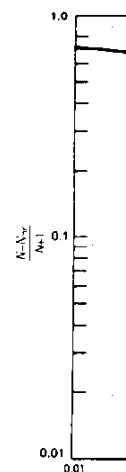


FIG. 13-41 Cación de Gilliland in Chemical Eng Chem. Eng., 78(tional Destilatio Martín, Trans. A

Las composiciones cal- el domo es demasiado "pesada". Por consi- temperaturas de los perfiles para supuesta de la ban- ñeros de los extremos. intento, $T_s = 359.4$ K dan los resultados que

x_B	x_D
1.000	0.101
1.007	0.296
1.045	0.459
1.322	0.076
1.627	0.067
1.000	1.000

permitir el uso de las aras de los extremos. peraturas de 346.1 K y or respectivamente. Al niente de $T_{M+1} = 372$ K tercer intento con esas recen a continuación. resultados de una solu- siguiente subsección.

Dx_D
4.996 (4.998)
14.6 (14.6)
22.6 (23.1)
3.57 (3.56)
3.16 (2.61)
48.9

ducto del fondo es de por. Asimismo, la con- obtenido previamente. especificaciones a nin- minuir la concentración abién la concentración sinución de D retiraría $-C_4$ en la corriente del el fondo para $n-C_4$ de 's.

$-S_n$	Numerador
.27	-1297
.90	-44.9
.61	-12.2
.521	1.20
.843	1.70

x_B	x_D
0.000	0.114
0.011	0.328
0.074	0.476
0.320	0.046
0.595	0.036
1.000	1.000

MÉTODO ABREVIADO DE FENSKE-UNDERWOOD-GILLILAND (FUG)

En este método se utiliza la ecuación de Fenske [Ind. Eng. Chem., 24, 482 (1932)] para calcular N_m , que es el número de platos que se requieren para realizar una separación especificada a reflujo total, o sea el valor mínimo de N . Las ecuaciones de Underwood [J. Inst. Petrol., 31, 111 (1945); 32, 598 (1946); 32, 614 (1946); y Chem. Eng. Prog., 44, 603 (1948)] se emplean para estimar la razón de reflujo mínimo R_m . La correlación empírica de Gilliland [Ind. Eng. Chem., 32, 1220 (1940)] que se muestra en la figura 13-41, utiliza a continuación esos valores para dar N para cada R especificado o R para cada N especificado. Las limitaciones de la correlación Gilliland han sido tratadas por Henley y Seader (Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, Wiley, New York, 1981). La siguiente ecuación desarrollada por Molokanov y asociados [Int. Chem. Eng., 12(2), 209 (1972)] satisfacc los fines perseguidos y encaja razonablemente bien dentro de la curva Gilliland:

$$\frac{N - N_m}{N + 1} = 1 - \exp \left[\left(\frac{1 + 54.4\Psi}{11 + 117.2\Psi} \right) \left(\frac{\Psi - 1}{\Psi^{0.5}} \right) \right] \quad (13-35)$$

donde $\Psi = (R - R_m)/(R + 1)$.

La ecuación de reflujo total de Fenske se podrá escribir como sigue:

$$\left(\frac{x_i}{x_r} \right) = (\alpha_i)^{N_m} \left(\frac{x_i}{x_r} \right)_B \quad (13-36)$$

$$N_m = \frac{\log \left[\left(\frac{Dx_D}{Bx_B} \right) \left(\frac{Bx_B}{Dx_D} \right) \right]}{\log \alpha_i} \quad (13-37)$$

donde i es cualquier componente y r es el componente de referencia escogido arbitrariamente en la definición de las volatilidades relativas.

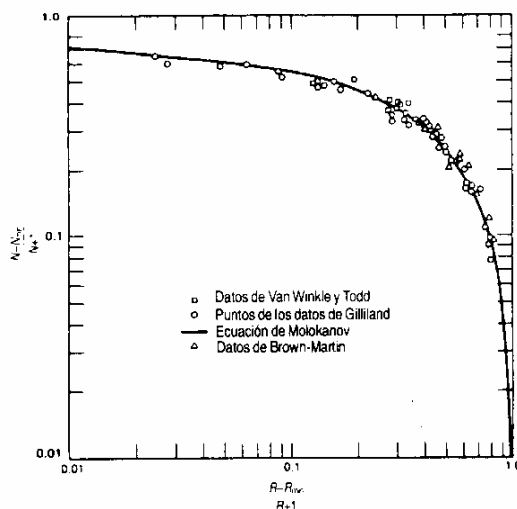


FIG. 13-41 Comparación de los métodos de cálculo riguroso con la correlación de Gilliland. [Henley y Seader, Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, Wiley, New York, 1981; datos de Van Winkle y Todd, Chem. Eng., 78 (21), 136 (Sep. 20, 1971); datos de Gilliland, Elements of Fractional Distillation, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1950; datos de Brown y Martin, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 35, 679 (1939)].

$$\alpha_i = K_i/K_r = y_i x_r / y_r x_i \quad (13-38)$$

El valor particular de α_i es el valor eficaz utilizado en las ecuaciones (13-36) y (13-37) definido en términos de valores para cada etapa en la columna por medio de

$$\alpha_i^N = \alpha_N \alpha_{N-1} \cdots \alpha_2 \alpha_1 \quad (13-39)$$

Las ecuaciones (13-36) y (13-37) son relaciones rigurosas entre las separaciones obtenidas para los componentes i y r en una columna a reflujo total. Sin embargo, el valor correcto de α_i se debe estimar siempre y es ahí donde interviene la aproximación. Se estima por lo común a partir de

$$\alpha = (\alpha \text{ domo } \alpha \text{ fondo})^{1/2} \quad (13-40)$$

o bien,

$$\alpha = (\alpha \text{ superior } \alpha \text{ medio } \alpha \text{ inferior})^{1/3} \quad (13-41)$$

Con frecuencia se puede obtener una estimación razonablemente buena de la separación que se logrará en una columna al especificar la separación en un componente (designado como componente de referencia r), al hacer N_m igual a, aproximadamente, de 40 a 60% del número de etapas en equilibrio (no bandejas reales) y usando la ecuación (13-37) para estimar las separaciones en todos los demás componentes. Se trata de un cálculo iterativo, porque la separación de los componentes se debe suponer primeramente, de modo arbitrario, que da composiciones extremas que se pueden utilizar para obtener estimaciones iniciales de las temperaturas de los extremos. Los valores de α_{superior} y α_{inferior} , correspondientes a esas temperaturas de los extremos, se usan en la ecuación (13-40) para dar valores de α_i para cada componente. La iteración continúa hasta que los valores α_i no cambian de intento a intento.

Las ecuaciones de reflujo mínimo de Underwood de interés principal son aquellas que se aplican cuando alguno de los componentes no aparecen en el destilado o en el producto de fondos a reflujo mínimo. Estas ecuaciones son

$$\sum_i \frac{\alpha_i (x_i)_D}{\alpha_i - \Theta} = R_m + 1 \quad (13-42)$$

$$\sum_i \frac{\alpha_i x_{i,F}}{\alpha_i - \Theta} = 1 - q \quad (13-43)$$

La volatilidad relativa α_i se define mediante la ecuación (13-38); R_m es la razón de reflujo mínimo $(L_{N+1}/D)_{\min}$, y q describe la condición térmica de la alimentación (1.0 para una alimentación en su punto de burbuja y 0.0 para una alimentación de vapor saturado). Los valores $x_{i,F}$ se obtienen a partir de la composición de alimentación dada. Θ es la raíz común para las ecuaciones de la sección superior y las ecuaciones de la sección del fondo desarrolladas por Underwood para una columna a reflujo mínimo, con zonas de composición constante en cada sección. El valor de la raíz común debe caer entre α_{hk} y α_{lk} , en donde hk y lk representan *clave pesada* y *clave ligera*, respectivamente. Los *componentes clave* son los que el diseñador desea separar. En el problema de separación de butano-pentano que se utiliza en el ejemplo 1, la *clave ligera* se encuentra en $n-C_4$ y la *pesada* en $i-C_5$.

Los valores α_i en las ecuaciones (13-42) y (13-43) son los valores eficaces obtenidos a partir de la ecuación (13-40) o de la (13-41). Una vez que se dispone de esos valores, Θ se puede calcular en una iteración directa con la ecuación (13-43). Puesto que la diferencia $(\alpha - \Theta)$ puede ser pequeña, Θ se debe determinar hasta la cuarta cifra decimal para evitar las dificultades numéricas.

Se supone que los valores $(x_i)_D$ en la ecuación (13-42) son los de reflujo mínimo, o sea, la concentración mayor que produciría la columna al funcionar al reflujo mínimo, con un número infinito de etapas. Cuando las volatilidades relativas de los componentes clave, tanto ligero como pesado, son cercanas y la separación especificada entre ellas es violenta o las volatilidades relativas de los demás componentes no están cerca de las de los dos componentes clave, sólo se distribuirán en el reflujo mínimo los dos componentes clave y los valores de $(x_i)_D$

para cada componen-

Dx_D	Bx_B
5.0	0.0
14.8	0.2
23.1	1.9
3.15	16.85
2.20	32.80
48.25	51.75

estas composiciones de raturas más la de punto nan un nuevo conjunto ración con los utiliza- $D = 48.25$ varié mucho i concentración mayor $D = (0.07)(48.25) = 3.4$ $A/16.6$. Los resultados ración de $i-C_5$ son los

x_D	x_B
0.102	0.000
0.301	0.004
0.473	0.033
0.069	0.327
0.055	0.636
1.000	1.000

mo es de 6.9%, lo que,

con las ecuaciones de a tabla 13-9 son los del riormente, los valores a puede reducir la pre- un método abreviado fin más rigurosa de los la precisión. El R_m cal- partir del flujo máximo 75 lb · mol/h) y el valor

2.557

= 2.557 y $N = 10$, con la 13-35) para verificar el 35) da $N_m = 6.95$ que

519, $R_m = 0.9782$ y un jientemente aproxima- s de utilizados son los

$\frac{\alpha x_D}{\alpha - \theta}$
0.1404
0.6282
1.4581
-0.1892
-0.0949
1.9428 = $R_m + 1$

Componente	α_i	Dx_D	Bx_B	x_D	x_B
C_3	4.98	5.00	0	0.1004	0.0
$i-C_4$	2.61	14.91	0.09	0.2996	0.0017
$n-C_4$	2.02	24.16	0.84	0.4852	0.0168
$i-C_5$	1.00	3.48	16.52	0.0700	0.3283
$n-C_5$	0.851	2.23	32.87	0.0448	0.6532
		49.78	50.32	1.0000	1.0000

Estos resultados indican que las concentraciones de 7% de $i-C_5$ en D y 3% de $n-C_4$ en B , obtenidas en la columna original, se pueden obtener con facilidad en la columna menor. Esto no se conforma con las respuestas obtenidas por el método de Smith-Brinkley y tampoco con las soluciones obtenidas mediante un método riguroso por computadora, como se muestra a continuación:

Componente	x_D			x_B		
	Riguroso	SB	FUG	Riguroso	SB	FUG
C_3	0.102	0.102	0.100	0.0	0.0	0.0
$i-C_4$	0.299	0.299	0.300	0.006	0.007	0.002
$n-C_4$	0.473	0.463	0.485	0.037	0.047	0.017
$i-C_5$	0.073	0.073	0.070	0.322	0.322	0.328
$n-C_5$	0.053	0.063	0.045	0.635	0.624	0.653
	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Comparación de métodos SB y FUG Debido a las especificaciones necesarias, el método de Smith-Brinkley (SB) es más conveniente para el análisis de columnas existentes que para el diseño de nuevas columnas, donde se debe especificar una pureza del producto o la recuperación. El método de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) permite especificación directa de la separación de componentes y, por ello, suele ser más conveniente para el diseño de nuevas columnas que para el análisis de las existentes.

El método SB se puede utilizar para una ubicación real del plato de alimentación, en tanto que el método FUG siempre supone la ubicación óptima. Esta es una desventaja seria, al analizar una columna existente cuyo plato de alimentación está mal ubicado para el nuevo servicio que se propone.

El método SB utiliza diferentes valores eficaces de K para las dos secciones de la columna y ésta puede ser una ventaja para los sistemas en los que las volatilidades relativas varían ampliamente de un extremo al otro de la columna. El método FUG utiliza sólo un valor eficaz para toda la columna. Además, como se mencionó antes, la suposición de un sobreflujo molar constante puede ser un problema serio para la ecuación de Underwood en el método FUG.

El método SB tiene la ventaja de poderlo aplicar a los otros procesos de separación, como por ejemplo, la absorción, el decajado, la extracción y el lavado. Edmister [Am. Inst. Chem. Eng. J., 3, 165 (1957)] dio otra versión del método.

MÉTODO DE GRUPO DE KREMSER

A partir del método clásico de Kremser (*op. cit.*), se han desarrollado métodos de grupos aproximados, cuya complejidad se incrementa, para el cálculo de los grupos de las etapas de equilibrio en una cascada a contracorriente como, por ejemplo, la que se utiliza en los absorbedores y agotadores simples descritos en las figuras 13-7b y d. Sin embargo, en ninguno de estos métodos de grupos se consideran adecuadamente las temperaturas de las etapas, que son considerablemente mayores o menores que las dos temperaturas de las corrientes de entrada para la absorción y el agotamiento, respectivamente, cuando ocurren cambios apreciables en la composición. Por consiguiente, sólo se presenta aquí la forma más simple del método de Kremser. Afortunadamente, se pueden aplicar los métodos rigurosos para computadora, que se describen posteriormente, cuando se requieren resultados precisos. El método de Kremser es más útil para hacer estimaciones preliminares de las velocidades de flujo del agente separador o absorbente o los requerimientos de las etapas de equilibrio. El método se puede emplear también

para una extrapolación rápida de los resultados de una solución rigurosa para varias etapas de equilibrio.

Considérese la cascada adiabática a contracorriente que aparece en la figura 13-42, donde v y ℓ son las velocidades de flujo molar de los componentes. Independientemente de si la cascada es un absorbedor o agotador, los componentes en el vapor de entrada tienden a ser absorbidos y los componentes en el líquido de salida tienden a separarse. Si se separan más moles de los que se absorben, la cascada es un agotador; de otra manera, la cascada es un absorbedor. El método de Kremser es general y se aplica a cualesquiera de los casos. La aplicación de las ecuaciones del equilibrio de las fases y el balance de materia de los componentes, en forma sucesiva a las etapas 1 hasta $N-1$, 1 hasta $N-2$ etc., como lo demostraron Henley y Scader (*op. cit.*) da por resultado las siguientes ecuaciones originalmente obtenidas por Kremser. Para cada componente i ,

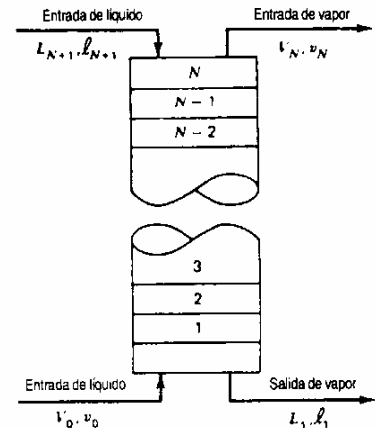


FIG. 13-42 Cascada adiabática a contracorriente, para absorción o agotamiento simple.

$$(v_i)_N = (v_i)_0(\Phi_i)_A + (\ell_i)_{N+1}[1 - (\Phi_i)_S] \quad (13-44)$$

donde

$$(\Phi_i)_A = \frac{(A_i)_e - 1}{(A_i)_e^{N+1} - 1} \quad (13-45)$$

es la fracción del componente i en el vapor de entrada, que no se absorbió,

$$(\Phi_i)_S = \frac{(S_i)_e - 1}{(S_i)_e^{N+1} - 1} \quad (13-46)$$

es la fracción del componente i en el líquido de entrada, que no fue agotado

$$(A_i)_e = (L_i/K_i V)_e \quad (13-47)$$

es el factor de absorción eficaz o promedio para el componente i y

$$(S_i)_e = 1/(A_i)_e \quad (13-48)$$

es el factor de separación eficaz o promedio para el componente i . Cuando las corrientes de entrada tienen la misma temperatura y presión y ocurre una separación y absorción despreciables, los factores eficaces de absorción y separación para los componentes están determinados por las condiciones de las corrientes de entrada. Por consiguiente, si los valores de K son independientes de la composición, entonces,

$$(A_i)_e = 1/(S_i)_e = (L_{N+1}/K_i(T_{N+1}, P_{N+1})V_0) \quad (13-49)$$

Cuando las temperaturas de las corrientes de entrada difieren y/o ocurre una absorción y/o separación que varía de moderada a apreciable, los valores de A_i y S_i deben basarse en los valores eficaces promedio

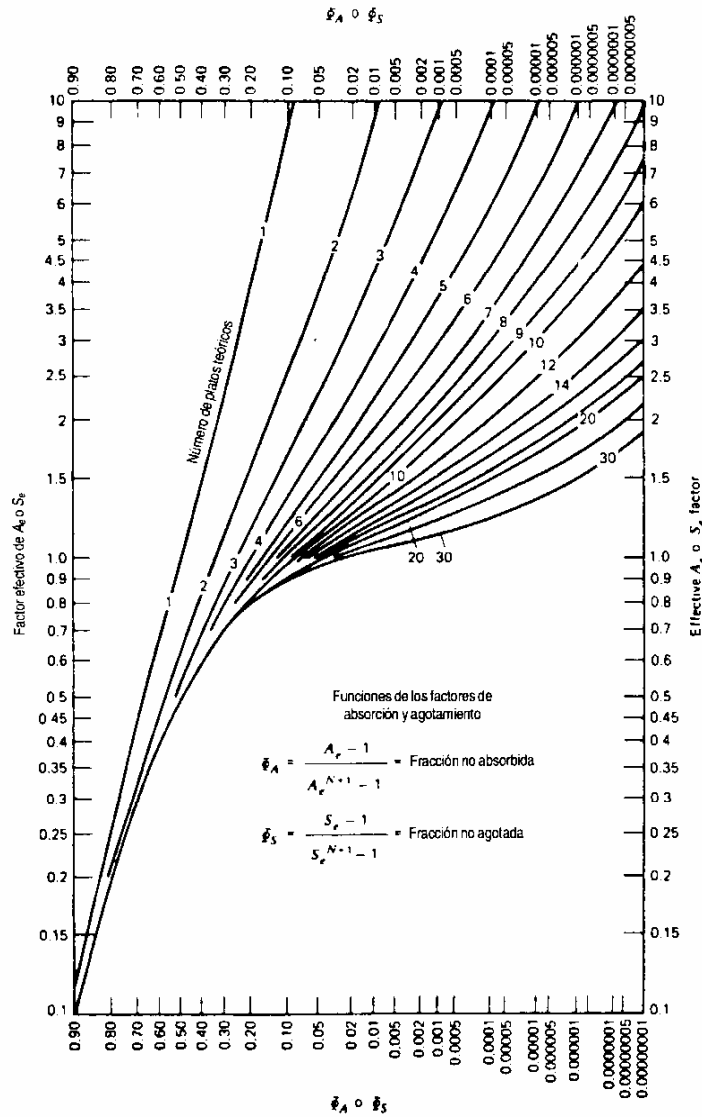
FIG. 13-43 Factores de absorción y agotamiento. [W.C. Edmister, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 3, 165-171 (1957)].

FIG. 13-44 Eq.

de L , V y K_i en l (13-49) con T_{N+1} mación de prim $<L_c$ y $V_0 > V_c$ si $P) < K_i(T_c, P)$ ocurre para el c Las ecuación 43. Los compo absorben o sepe valores corresp pendientes del l Una estimaci una cantidad es nente clave K_i equilibrio se ob

TA

Con
 C_1
 C_2
 C_3
 nC_4
 nC_5
 Ace
 TI
 N

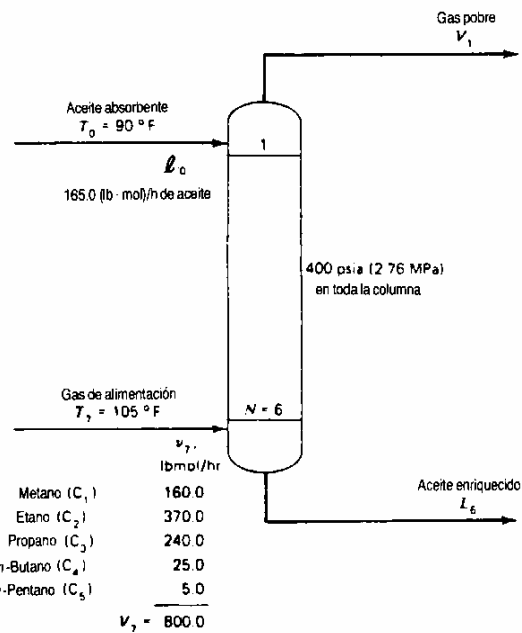


FIG. 13-44 Especificaciones para el ejemplo del absorbedor.

de L , V y K_i en la cascada. Sin embargo, incluso entonces, la ecuación (13-49) con T_{N+1} reemplazada por $(T_{N+1} + T_0)/2$ puede dar una aproximación de primer orden para $(A_i)_e$. En el caso de un absorbedor, $L_{N+1} < L_e$ y $V_0 > V_e$ se compensará hasta cierto punto por $K_i \{(T_{N+1} + T_0)/2, P\} < K_i(T_0, P)$. Una compensación similar pero en dirección opuesta ocurre para el caso de un agotador.

Las ecuaciones (13-45) y (13-46) están graficadas en la figura 13-43. Los componentes que tienen valores más grandes de A_e y S_e se absorben o separan, respectivamente, hasta una mayor extensión. Los valores correspondientes de Φ_A y Φ_S se aproximan a 1 y casi son independientes del número de etapas de equilibrio.

Una estimación de la velocidad de flujo mínima del absorbente para una cantidad específica de absorción del gas de entrada de un componente clave K , para una cascada con un número infinito de etapas de equilibrio se obtiene mediante la ecuación (13-45) como

$$(L_{N+1})_{\min} = K_K V_0 [1 - (\Phi_K)_S] / K_K \quad (13-50)$$

La estimación correspondiente de la velocidad de flujo mínima del agente de separación para un agotador se obtiene como

$$(V_0)_{\min} = L_{N+1} [1 - (\Phi_K)_S] / K_K \quad (13-51)$$

Ejemplo 3: Cálculo por el método de Kremser Para el absorbedor simple especificado en la figura 13-44, un procedimiento de cálculo riguroso como el descrito a continuación proporciona los resultados que aparecen en la tabla 13-10. Los valores de Φ se calcularon a partir de las velocidades de flujo de los componentes de los productos y los factores eficaces correspondientes de absorción y separación se obtuvieron por cálculos iterativos de las ecuaciones (13-45) y (13-46) con $N = 6$. Utilícese el método de Kremser para estimar las velocidades de los componentes y los productos, si el valor de N se duplica a 12.

Supóngase que los valores de A_e y S_e no cambian, al cambiar el valor de N . La aplicación de las ecuaciones (13-45), (13-46) y (13-44) proporciona los resultados de las cuatro últimas columnas de la tabla 13-10. Debido al pequeño valor de A_e , la extensión de la absorción de C_1 permanece sin cambio. Para los demás componentes ocurre un incremento de las cantidades de absorción. El grado de separación del aceite absorbente permanece básicamente sin cambio. En general, sólo ocurre una absorción adicional de 0.5%. El mayor incremento en la absorción ocurre para el n-C₄ hasta aproximadamente 4%.

TABLA 13-10 Resultados de los cálculos para el absorbedor simple que aparece en la figura 13-44

Componente	N = 6 (método riguroso)					N = 12 (método de Kremser)				
	(lb·mol)/h					(lb·mol)/h				
	$(v_0)_6$	$(\ell_0)_1$	$(\Phi_A)_A$	$(\Phi_S)_S$		$(v_0)_{12}$	$(\ell_0)_1$	$(\Phi_A)_A$	$(\Phi_S)_S$	
C_1	147.64	12.36	0.9228		0.0772	147.64	12.36	0.9228		
C_2	276.03	94.97	0.7460		0.2541	275.98	94.02	0.7459		
C_3	105.42	134.58	0.4393		0.5692	103.46	136.54	0.4311		
n-C ₄	1.15	23.85	0.0460		1.9693	0.16	24.84	0.0063		
n-C ₅	0.0015	4.9985	0.0003		3.6	0	5.0	0.0		
Aceite absorbente	0.05	164.95		0.9997		0.0003	0.05	164.95		0.9997
Totales	530.29	435.71				527.29	437.71			

NOTA: Para convertir (lb·mol)/h a (kg·mol)/h, multiplíquese por 0.454

MÉTODOS RIGUROSOS PARA SEPARACIONES TIPO DESTILACIÓN DE MULTICOMPONENTES

INTRODUCCIÓN

La disponibilidad de grandes computadoras digitales hacen posibles las soluciones rigurosas de los modelos de etapas de equilibrio, para columnas de destilación de componentes y etapas múltiples, hasta un grado de exactitud limitado exclusivamente por la precisión de los datos de entalpía y de equilibrio de fase. El tiempo y costo para obtener dichas soluciones es muy bajo, en comparación con el costo de las soluciones manuales. Se dispone de métodos que pueden resolver con precisión casi cualquier tipo de problema de destilación en forma rápida y eficiente. El material presentado en esta subsección cubre, con cierto detalle, algunos de los algoritmos para computadora más utilizados, así como el método manual clásico de Thiele y Geddes. Todos los métodos nominales, porque se especifican el número de etapas de equilibrio, la alimentación y las etapas de separación. Sin embargo, el diseño de un método de aproximaciones sucesivas fue dado por Ricker y Grens [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **29**, 238 (1974)]. A quienes deseen más detalles, se les recomienda consultar los textos de Henley y Seader, King y Holland citados en las "Referencias generales" al principio de esta Sección. Estos libros, a su vez, citan varias referencias de revistas de ingeniería química. Las matemáticas incluidas son las que tratan con los conjuntos de las ecuaciones algebraicas no lineales. La naturaleza general de los principales problemas matemáticos la presentan claramente Friday y Smith ["An Analysis of the Equilibrium Stage Separation Problem - Formulation and Convergence," *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **10**, 698 (1964)].

MÉTODO DE THIELE-GEDES DE ETAPA POR ETAPA PARA DESTILACIÓN SIMPLE

Antes de disponer de computadores digitales, los métodos manuales más utilizados para el cálculo riguroso de la destilación simple fueron los de Lewis y Matheson (LM) [*Ind. Eng. Chem.*, **24**, 496 (1932)] y el de Thiele y Geddes (TG) [*Ind. Eng. Chem.*, **25**, 290 (1933)], en los que las ecuaciones de las etapas de equilibrio se resuelven una por una utilizando técnicas de partición. El primero es un método de diseño, en el cual el número de etapas se determina para una separación específica entre dos componentes clave. Por consiguiente, es un método riguroso análogo al método abreviado de FUG. El método de TG es un método nominal, en el que se predice la distribución de los componentes entre el destilado y los fondos para un número especificado de etapas. Por lo tanto, el método de TG es una analogía rigurosa del método de SB.

Tanto los métodos de LM y TG tienen dificultades numéricas que, en ciertos casos, pueden evitar la convergencia. El cálculo etapa por etapa que se utiliza en el método de LM procede de la parte superior hacia abajo y del fondo hacia arriba y está sujeto a grandes errores de truncamiento, si la volatilidad de los componentes difiere mucho. En el método de TG se evita esta dificultad, pero surgen inestabilidades numéricas tan pronto como el cálculo de etapa por etapa cruza la etapa de alimentación. En consecuencia, un término diferente aparece en las ecuaciones y, en ocasiones, esto da por resultado una pérdida importante de dígitos significativos, lo que hace que el método de TG sea básicamente inadecuado para las columnas con alimentación múltiple.

Los métodos etapa por etapa en los que se calcula la columna partiendo de ambos extremos hacia la parte media tienen dos desventajas. Primero, los cálculos de la parte superior hacia abajo y del fondo hacia arriba deben "engranarse" en alguna parte de la columna. Por lo gene-

ral, el engrane se hace en la etapa de alimentación, pero si existe más de una etapa de alimentación debe hacerse una selección de puntos de engrane para cada componente. Cuando la volatilidad de los componentes varía ampliamente, no pueden emplearse los mismos puntos de engrane para todos los componentes, si quieren evitarse serias dificultades numéricas. Segundo, deben establecerse procedimientos arbitrarios para manejar los componentes *no distribuidos*. (Un componente no distribuido es aquel cuya concentración en una de las corrientes de productos finales es más pequeña que el número más pequeño registrado por la computadora.) En las ecuaciones LM y TG las concentraciones de estos componentes no tienen valores diferentes a cero en el punto adecuado, a medida que se procede con los cálculos a través de la columna.

Debido a todas estas dificultades numéricas, los métodos de cálculo etapa por etapa de LM y TG no se utilizan en los algoritmos de las computadoras. Aun así, el método TG es muy útil y se desarrolla en el siguiente ejemplo. Para una sola alimentación con puntos de ebullición cercanos, el método TG es bastante eficiente.

Ejemplo 4: Cálculo por el método TG Se demostrará el método TG utilizando el mismo problema que se empleó antes para los métodos aproximados. La columna se analizó previamente y se descubrió que tiene $C + 2N + 9$ variables de diseño. Las especificaciones a utilizar en este ejemplo también se tabularon en ese momento e incluyen el número total de etapas ($N = 10$), la ubicación del plato de alimentación ($M = 5$), la temperatura de reflujo (que corresponde a la del líquido saturado), la velocidad del destilado ($D = 48.9$) y la velocidad de vapor de la parte superior ($V = 175$). Como se estableció con anterioridad, la presión es uniforme y tiene un valor de 827 kPa (120 psia), pero si se desea, el gradiente de presión se puede manejar fácilmente.

Para empezar el procedimiento, debe suponerse un perfil de temperatura y de la velocidad del vapor a todo lo largo de la columna. Estas variables se conocen como variables de partición y deben iterarse hasta lograr la convergencia, en la que sus valores ya no cambian de iteración en iteración y todas las ecuaciones se satisfacen hasta un grado de tolerancia aceptable. Cada iteración descendente y luego ascendente a través de la columna se conoce como una iteración en columna. A continuación se presenta un conjunto de valores supuestos de las variables de partición que estén de acuerdo con las especificaciones y los valores de K para los componentes a las temperaturas supuestas, donde se supusieron las temperaturas finales e intermedia, con base en el método abreviado de Smith-Brinkley, y los valores de K se obtuvieron de la figura 13-14b.

TABLA 13-10a

Etapa	V	L	T	K				
				C_3	$i-C_4$	$n-C_4$	$i-C_5$	$n-C_5$
10	175	126.1	163.5	2.77	1.38	1.04	0.500	0.420
9			178.5	3.10	1.60	1.22	0.590	0.495
8			191.3	3.40	1.78	1.37	0.685	0.585
7			202.0	3.63	1.94	1.49	0.770	0.660
6		226.1	210.0	3.84	2.06	1.60	0.825	0.702
5			216.4	4.00	2.21	1.73	0.895	0.765
4			221.7	4.15	2.28	1.80	0.925	0.800
3			226.3	4.28	2.36	1.88	0.965	0.835
2			230.3	4.36	2.43	1.94	1.000	0.870
1		51.1	234.0	4.42	2.50	1.99	1.030	0.890

Las composiciones de las etapas para el método TG se obtuvieron mediante los cálculos de etapa por etapa, desde ambos extremos hacia la etapa de alimentación. Con referencia a la figura 13-1, los cálculos se basaron en las razones v_n/d , l_n/d , v_m/b y l_m/b en vez de basarse en v y l directamente. Las ecuaciones de trabajo se obtuvieron como sigue:

En la sección de rectificación, la relación de equilibrio para el componente i en cualquier etapa n se puede expresar en términos de la velocidad de flujo

del componente i en la corriente

El balance genera hasta la parte superior

o
Al incrementar la ecuación (13-53) el lance de materia p

O, si se elimina

La ecuación (1) razón (l/d) en cada puesta y las supos todos los valores expresar la ecuaci

Para un condens

El conocimiento d lado y del vapor t obtiene (l_n/d) , e que se obtiene la r alimentación. Los La relación de se puede expresar fondos, $b = Bx_B$ y.

La combinación de

da

Los cálculos del f para la etapa 1 con

Las temperaturas: todos los valores d las etapas de separación a la etapa de:

La manera cómo engranan en la etapa alimentación. En la alimentación fresca mentación y la etapa cuando ésta ent velocidad cuando

Los cálculos de tabla 13-11, y los cálculos de arriba los valores de l_n/d y b , burbujeo,

y la combinación componente i ,

PONENTES

pero si existe más sección de puntos de ebullición de los compuestos mismos puntos de ebullición más pequeños de la serie de ebullición de los compuestos. (Un componente de las corrientes o más pequeño re- y TG las concentraciones a cero en los cálculos a través

métodos de cálculo y algoritmos de las y se desarrolla en el a puntos de ebullición

método TG utilizando y aproximados. La co- + 2N + 9 variables de ebullición se tabularon en la ubicación del plato corresponde a la del líquido de vapor de ebullición, la presión es deseada, el gradiente de

de temperatura y de variables se conocen la convergencia, en la todas las ecuaciones se iteración en columnas de las variables y los valores de K para pusieron la temperatura de Smith-Brinkley,

K		
C ₄	C ₅	C ₅
14	0.500	0.420
12	0.590	0.495
17	0.685	0.585
19	0.770	0.660
10	0.825	0.702
13	0.895	0.765
10	0.925	0.800
18	0.965	0.835
14	1.000	0.870
19	1.030	0.890

obtuvieron mediante la etapa de alimentación en las razones de ebullición de trabajo

para el componente la velocidad de flujo

del componente en el destilado $d = Dx_D$ y del factor de absorción del componente

$$\begin{aligned} x_n &= y_n/K_n \\ L_n x_n &= (L_n/K_n V_n) V_n y_n \\ \ell_n &= A_n v_n \\ \ell_n/d &= (v_n/d) A_n \end{aligned} \quad (13-52)$$

El balance general del componente i en una sección de etapas, desde la etapa n hasta la parte superior de la columna es

$$v_n = \ell_{n+1} + d \quad (13-53)$$

Al incrementar los subíndices de la ecuación (13-52) en 1 y sustituir ℓ_{n+1}/d en la ecuación (13-53) se obtiene la siguiente relación combinada de equilibrio y balance de materia para el componente i :

$$v_n/d = (v_{n+1}/d) A_{n+1} + 1 \quad (13-54)$$

Si se elimina v_n/d en la ecuación (13-53),

$$\frac{\ell_n}{d} = A_n \left(\frac{\ell_{n+1}}{d} + 1 \right) \quad (13-55)$$

La ecuación (13-55) se emplea para calcular, a partir de la etapa previa, la razón (ℓ/d) en cada etapa de la sección de rectificación. Con la temperatura supuesta y las suposiciones del perfil de velocidades de las fases se determinan todos los valores de A_n para las soluciones ideales. Los cálculos se inician al expresar la ecuación para la etapa N :

$$\frac{\ell_N}{d} = A_N \left(\frac{\ell_{N+1}}{d} + 1 \right) \quad (13-56)$$

Para un condensador total, $x_D = x_{N+1}$ y

$$\ell_{N+1}/d = L_{N+1}/D = R \quad (13-57)$$

El conocimiento de la razón de reflujo (obtenida para las velocidades del destilado y del vapor de la parte superior) permite el cálculo de (ℓ_N/d) , del cual se obtiene (ℓ_{N-1}/d) , etc. La ecuación (13-55) se aplica a cada etapa sucesiva hasta que se obtiene la razón ℓ_{M+2}/d en el flujo, procedente de la etapa anterior a la de alimentación. Los cálculos se cambian después a la sección de agotamiento.

La relación de equilibrio para el componente i en la sección de agotamiento se puede expresar en términos de la velocidad de flujo de componente en los fondos, $b = Bx_B$ y $S_m = K_m V_m/L_m$ como

$$\begin{aligned} y_m &= K_m x_m \\ V_m y_m &= (K_m V_m/L_m) L_m x_m \\ v_m &= S_m \ell_m \\ v_m/b &= (\ell_m/b) S_m \end{aligned} \quad (13-58)$$

La combinación con el balance de materia

$$(\ell_{m+1}/b) = v_m/b + 1 \quad (13-59)$$

da

$$(\ell_{m+1}/b) = (\ell_m/b) S_m + 1 \quad (13-60)$$

Los cálculos del fondo hacia arriba se inician con la ecuación (13-60) expresada para la etapa 1 como

$$\ell_2/b = V_1 K_1/B + 1 = S_1 + 1 \quad (13-61)$$

Las temperaturas y los perfiles de velocidad de las fases supuestos determinan todos los valores de S_m . La ecuación (13-60) se aplica en secuencia a cada una de las etapas de separación, hasta que se obtiene la razón ℓ_{M+2}/b en el líquido que entra a la etapa de alimentación.

La manera cómo los cálculos de la sección de rectificación y agotamiento se engranan en la etapa de alimentación depende de las condiciones térmicas de la alimentación. En la figura 13-45 se muestran tres maneras posibles en las que la alimentación fresca puede afectar las velocidades de L y V entre la etapa de alimentación y la etapa $M+2$. La barra sobrescrita denota la velocidad de la corriente cuando ésta entra a una etapa, en tanto que la ausencia de la barra denota la velocidad cuando la corriente sale de una etapa.

Los cálculos de la parte superior hacia abajo para este ejemplo aparecen en la tabla 13-11, y los cálculos del fondo hacia arriba, en la tabla 13-12. Tanto los cálculos de arriba hacia abajo como los del fondo hacia arriba proporcionan los valores de ℓ_{M+2}/d y ℓ_{M+2}/b , respectivamente. Para una alimentación en el punto de burbuja,

$$v_{M+1} = \bar{v}_{M+1}$$

y la combinación de las ecuaciones (13-53) y (13-59) proporciona, para cada componente i ,

$$\frac{b}{d} = \frac{v_{M+1}/d}{v_{M+1}/b} = \frac{\ell_{M+2}/d + 1}{\ell_{M+2}/b + 1} \quad (13-62)$$

las razones b/d obtenidas de esta ecuación se utilizan para el cálculo de los valores individuales de b y d como sigue. Dado que

$$d + b = Fx_F \quad (13-63)$$

$$d = \frac{Fx_F}{1 + (b/d)}$$

$$b = (b/d)d \quad (13-64)$$

Los valores de d calculados a partir de la primera iteración en la columna del ejemplo son como sigue:

Componente	$\frac{\ell_2}{d} + 1$	$\frac{\ell_2}{b} - 1$	$\frac{b}{d}$	Fx_F	d
C ₃	1.26	5450	0.000231	5	5.00
i-C ₄	1.71	175	0.00877	15	14.85
n-C ₄	2.26	47.7	0.0474	25	23.88
i-C ₅	10.3	2.46	0.19	20	3.85
n-C ₅	17.5	1.54	11.4	35	2.82
					50.4

La d calculada es 50.4 en vez de 48.9. Antes de utilizar estos valores incorrectos de d (y b) para calcular las concentraciones de las etapas, seguidas por un nuevo conjunto de valores para T , V y L , la convergencia de la iteración se apoya en el método θ desarrollado por Holland (*Fundamentals of Multicomponent Distillation*, McGraw-Hill, New York, 1981) y sus colaboradores. La cantidad θ se define como

$$d' = \frac{Fx_F}{1 + (b/d)\theta} \quad (13-65)$$

cuando se van a satisfacer los valores de d'

$$\sum_i d' = D_{\text{especificado}}$$

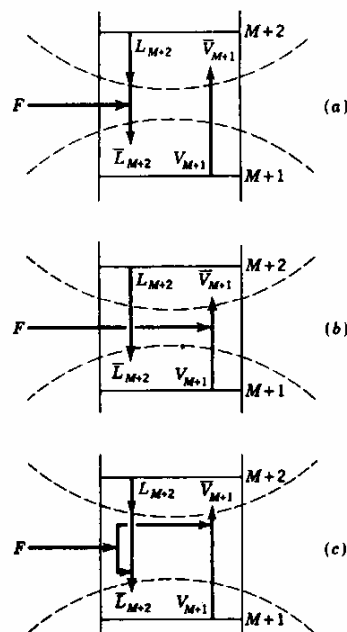


FIG. 13-45 Efecto de la alimentación sobre los flujos de corriente inmediatamente por encima de la etapa de alimentación $M+1$. a) Alimentación subenfriada o de punto de burbuja. b) Alimentación sobrecalentada o de punto de rocío. c) Alimentación parcialmente evaporada.

TABLA 13-11 Cálculos de arriba hacia abajo para el ejemplo 4

Componente	$R + 1$	A_{10}	$\frac{\ell_{10}}{d}$	$\frac{\ell_{10}}{d} + 1$	A_9	$\frac{\ell_9}{d}$	$\frac{\ell_9}{d} + 1$	A_8	$\frac{\ell_8}{d}$	$\frac{\ell_8}{d} + 1$	A_7	$\frac{\ell_7}{d}$
C_3	3.58	0.260	0.931	1.931	0.232	0.448	1.448	0.212	0.307	1.307	0.198	0.259
$i-C_4$	3.58	0.522	1.87	2.87	0.450	1.29	2.29	0.405	0.927	1.927	0.371	0.715
$n-C_4$	3.58	0.693	2.48	3.48	0.590	2.05	3.05	0.526	1.60	2.60	0.484	1.26
$i-C_5$	3.58	1.44	5.16	6.16	1.22	7.52	8.52	1.05	8.95	9.95	0.936	9.31
$n-C_5$	3.58	1.72	6.16	7.16	1.46	10.5	11.5	1.23	14.1	15.1	1.09	16.5

La comparación de las ecuaciones (13-63) y (13-65) demuestra que

$$h' = \theta(h/d)d' \quad (13-66)$$

El valor de θ se obtiene al resolver la siguiente ecuación no lineal, en la que D es la velocidad especificada del destilado:

$$D - \sum \frac{F_{xF}}{1 + (b/d)\theta} = 0 \quad (13-67)$$

Para la iteración de la primera columna, $\theta = 1.25$ satisface esta ecuación. Los valores de b/d junto con el de θ se utilizan en las ecuaciones (13-65) y (13-66) para dar las siguientes concentraciones finales corregidas:

Componente	$\frac{b}{d}$	d'	h'	x_D	x_1
C_3	0.000231	5.00	0.00144	0.102	0
$i-C_4$	0.00977	14.82	0.181	0.303	0.004
$n-C_4$	0.0474	23.60	1.40	0.482	0.027
$i-C_5$	4.19	3.21	16.79	0.066	0.329
$n-C_5$	11.4	2.30	32.7	0.047	0.640
		48.9	51.1	1.000	1.000

Los cálculos etapa por etapa mostrados en las tablas 13-11 y 13-12 proporcionan los valores de ℓ/d y b para cada etapa, que se utilizan para calcular las concentraciones normalizadas del líquido para cada componente en cada una de las etapas:

$$x_n = \frac{(\ell_n/d)d'}{\sum (\ell_n/d)d'} \quad (13-68)$$

$$x_m = \frac{(\ell_m/b)b'}{\sum (\ell_m/b)b'} \quad (13-69)$$

La aplicación de estas ecuaciones proporciona los resultados que aparecen en la tabla 13-13. Un conjunto de valores de T_n se calcula a partir de los valores de x_n normalizados, mediante los cálculos del punto de burbuja. Los valores correspondientes de y_n se obtienen a partir de $y_n = K_n x_n$. Una vez que se dispone de nuevos valores de T_n y x_n , se calculan los nuevos valores de V_n a partir de los balances de energía, utilizando los datos de Maxwell (*Data Book on Hydrocarbons*, Van Nostrand, Princeton, N. J., 1950). En primer término se calcula una estimación de la carga del condensador, a partir de un balance de energía en el condensador

$$Q_c = V_N(H_N^V - H_{N+1}^L) = 175(18,900 - 10,750) = 1,426,000 \text{ Btu/h (417.9 kW)} \quad (13-70)$$

TABLA 13-12 Cálculos de abajo hacia arriba para el ejemplo 4

Componente	S_1	$\frac{\ell_2}{b}$	S_2	$\frac{\ell_2}{b} S_2$	$\frac{\ell_3}{b}$	S_3	$\frac{\ell_3}{b} S_3$	$\frac{\ell_4}{b}$	S_4
C_3	15.1	16.1	3.37	54.3	55.3	3.31	183.0	184.0	3.21
$i-C_4$	8.56	9.56	1.88	18.0	19.0	1.83	34.8	35.8	1.76
$n-C_4$	6.81	7.81	1.50	11.7	12.7	1.45	18.4	19.4	1.39
$i-C_5$	3.53	4.53	0.774	3.51	4.51	0.747	3.37	4.37	0.716
$n-C_5$	3.05	4.05	0.673	2.73	3.73	0.646	2.41	3.41	0.619

Componente	$\frac{\ell_4}{b} S_4$	$\frac{\ell_5}{b}$	S_5	$\frac{\ell_5}{b} S_5$	$\frac{\ell_6}{b}$	S_6	$\frac{\ell_6}{b} S_6$	$\frac{\ell_7}{b}$
C_3	590.6	591.6	3.10	1834	1835	2.97	5450	5451
$i-C_4$	63.0	64.0	1.71	109.4	110.4	1.59	175	176
$n-C_4$	27.0	28.0	1.34	37.5	38.5	1.24	47.7	48.7
$i-C_5$	3.13	4.13	0.693	2.86	3.86	0.638	2.46	3.46
$n-C_5$	2.11	3.11	0.592	1.84	2.84	0.543	1.54	2.54

La carga del recalentador Q_r se obtiene de un balance total de energía

$$Q_r = D(H_{N+1}^L + B H_1^L) + Q_c - F H_F = (48.9)(10,750) + (51.1)(17,080) + 1,426,000 - 100(13,540) = 1,465,000 \text{ Btu/h (429.3 kW)} \quad (13-71)$$

Un nuevo conjunto de valores para V_n se obtiene de los balances de energía en la sección del fondo de la columna,

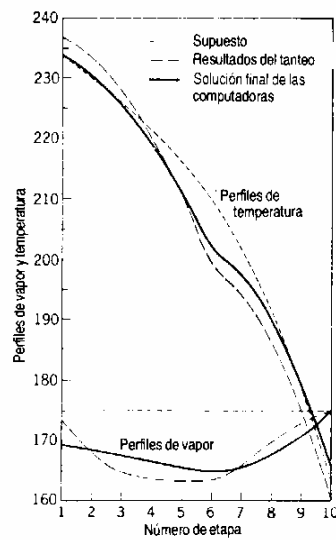


FIG. 13-46 Comparación del perfil supuesto y el calculado en el primer tanteo del ejemplo 4, con la solución final de computadora.

TABLA 13-13

Componente	
C_3	
$i-C_4$	
$n-C_4$	
$i-C_5$	
$n-C_5$	

Componente	
C_3	
$i-C_4$	
$n-C_4$	
$i-C_5$	
$n-C_5$	

Balances similares de valores de V_n . Los balances de materia en la tabla 13-14 aparta valores no difieren en la tabla 13-11.

Debe observarse L y T , para la etapa de equivalencia perfecta completa la primer:

Los nuevos perfiles no las suposiciones se comparan con las hacia el resultado final.

En la figura 13-46 solución final. Obsérvese que la considerable, de la como se observa, a partir de componentes clave agregar etapas adicionales.

La convergencia tienen alimentación cuando el intervalo de las variables de proceso significativos. Esto cesivos casi idéntico.

TABLA 13-13 Composiciones de etapas del primer intento del ejemplo 4

Componente	x_1	$\frac{\ell_1}{b}$	x_2	$\frac{\ell_2}{b}$	x_3	$\frac{\ell_3}{b}$	x_4	$\frac{\ell_4}{b}$	x_5	$\frac{\ell_5}{b}$
C_3	0.000	0.0232	0.000	0.0796	0.000	0.279	0.001	0.852	0.004	2.65
$i-C_4$	0.004	1.73	0.008	3.44	0.016	6.48	0.030	11.6	0.052	20.0
$n-C_4$	0.027	10.9	0.049	17.8	0.081	27.2	0.124	39.2	0.176	53.9
$i-C_5$	0.329	76.1	0.344	75.7	0.346	73.4	0.335	69.3	0.311	64.8
$n-C_5$	0.640	132.4	0.599	122.0	0.557	111.5	0.510	101.7	0.447	92.9
	1.000	221.1	1.000	219.0	1.000	218.9	1.000	228.6	1.000	234.2

Componente	x_6	$\frac{\ell_7}{d}$	x_7	$\frac{\ell_8}{d}$	x_8	$\frac{\ell_9}{d}$	x_9	$\frac{\ell_{10}}{d}$	x_{10}
C_3	0.011	1.295	0.012	1.535	0.013	2.240	0.019	4.66	0.038
$i-C_4$	0.085	10.6	0.097	13.7	0.120	19.1	0.162	27.7	0.228
$n-C_4$	0.230	29.7	0.271	37.8	0.331	48.4	0.410	58.5	0.481
$i-C_5$	0.277	29.9	0.273	28.7	0.252	24.1	0.204	18.6	0.136
$n-C_5$	0.397	37.9	0.347	32.4	0.284	24.1	0.204	14.2	0.117
	1.000	109.4	1.000	114.1	1.000	118.0	1.000	121.7	1.000

$$V_m = \frac{Q_r + B(H_{m+1}^L - H_m^L)}{H_m^V - H_{m+1}^L} \quad (13-72)$$

Balances similares en la sección superior dan por resultado un nuevo conjunto de valores de V_m . Los valores correspondientes de L_m y L_{m+1} se obtienen mediante los balances de materia en las secciones superior e inferior, respectivamente. En la tabla 13-14 aparecen los nuevos perfiles de V , L y T . En este ejemplo, estos valores no difieren considerablemente de las suposiciones iniciales, que aparecen en la tabla 13-10.

Debe observarse que en la tabla 13-14 no es necesario listar dos valores de V , L y T , para la etapa de alimentación (etapa 6), porque el procedimiento TG da una equivalencia perfecta en la etapa de alimentación para cada prueba. Con esto se completa la primera iteración de la columna.

Los nuevos perfiles de temperatura y velocidad de flujo (que se emplean, como las suposiciones iniciales, para comenzar la segunda iteración de la columna) se comparan con la solución final en la figura 13-46. Ambos perfiles se desplazan hacia el resultado final.

En la figura 13-47 se muestran los perfiles de concentración procedentes de la solución final. Obsérvense las discontinuidades en la etapa de alimentación y el hecho de que la composición de la etapa de alimentación difiere, en forma considerable, de la composición de la corriente de alimentación. En la figura 13-47 se observa, a partir de los perfiles de $n-C_4$ e $i-C_5$ que la separación entre los dos componentes clave mejora rápidamente con el número de etapas; convendría agregar etapas adicionales.

La convergencia a la solución final es rápida con el método TG cuando se tienen alimentaciones con puntos de ebullición cercanos; pero puede ser lenta cuando el intervalo es amplio. En general, se requieren por lo menos cinco iteraciones en columna. La convergencia se obtiene cuando los conjuntos sucesivos de las variables de partición son idénticos, hasta aproximadamente cuatro dígitos significativos. Esto va acompañado de $\theta = 1.0$, $x = x$ normalizada y valores sucesivos casi idénticos de Q_c y Q_r .

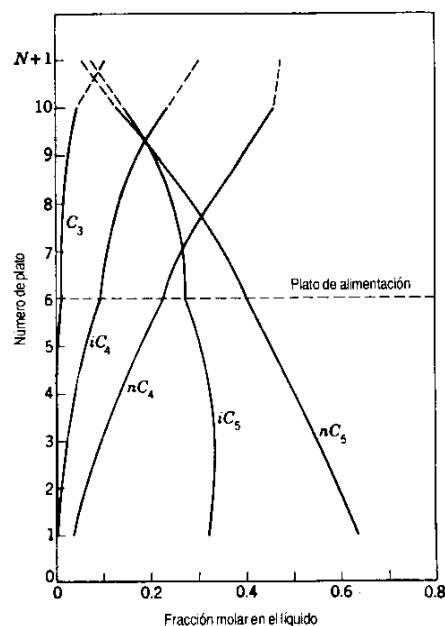


FIG. 13-47 Perfiles de concentración a partir de la solución final de computadora del ejemplo 4. Los puntos en $N+1$ se refieren a la composición de reflujo, que es la misma que el vapor general.

TABLA 13-14 Nuevos perfiles de temperatura y flujos apartir del primer intento del ejemplo 4

n	T Nueva	$H_m^L - H_{m+1}^L$	$D(H_m^L - H_{m+1}^L) + Q_c$	$H_m^V - H_{m+1}^L$	V	L
10	160.0	0	1,426,000	8150	175.0	124.0
9	175.0	-1220	1,367,000	7900	172.9	119.6
8	186.0	-2190	1,319,000	7830	168.5	117.6
7	194.0	-3010	1,279,000	7680	166.5	114.2
6	200.0	-3490	1,256,000	7700	163.1	214.3

m	T Nueva	$H_m^L - H_{m+1}^L$	$B(H_m^L - H_{m+1}^L) + Q_r$	$H_m^V - H_{m+1}^L$	V	L
5	211.0	-2480	1,338,000	8200	163.2	214.7
4	220.0	-1780	1,374,000	8400	161.6	215.5
3	228.0	-1130	1,407,000	8560	164.4	221.1
2	233.5	-560	1,438,000	8460	170.0	224.0
1	237.5	-210	1,454,000	8410	172.9	51.1

A_7	$\frac{\ell_7}{d}$
0.198	0.259
0.371	0.715
0.484	1.26
0.836	9.31
1.09	16.5

de energía

100(13,540) (13-71)

ances de energía en la

lanteo
de las

atura

lado en el primer tanto

S_4
3.21
1.76
1.39
0.716
0.619

$\frac{\ell_7}{b}$
5451
176
48.7
3.46
2.54

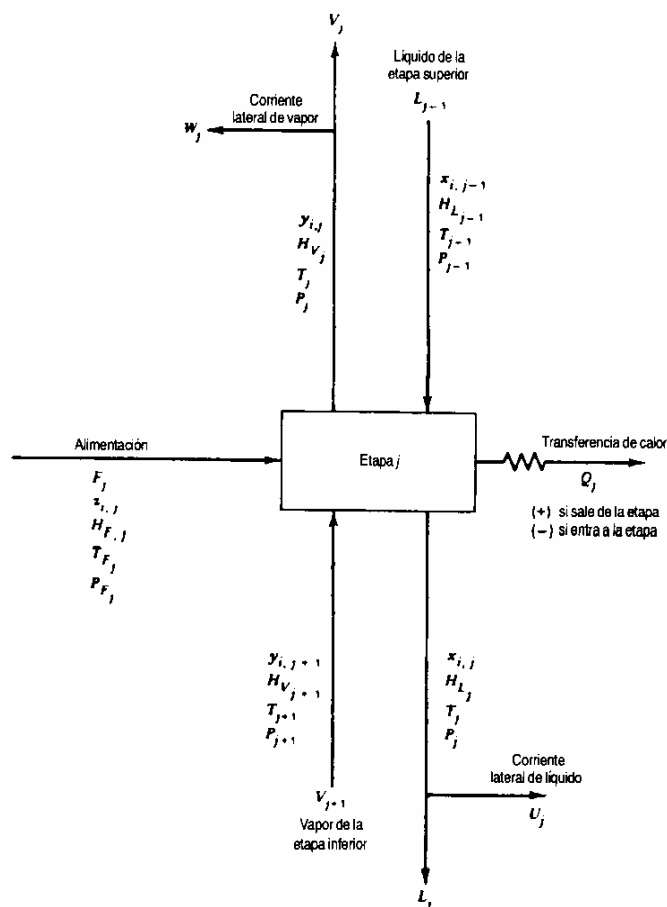


FIG. 13-48 Etapa general de equilibrio.

PROCEDIMIENTOS DE SEPARACIÓN DE ECUACIONES, UTILIZANDO EL ALGORITMO DE MATRIZ TRIDIAGONAL

Como se vio anteriormente, el método manual de Thiele-Geddes incluye la solución, una por una, de las ecuaciones de las etapas de equilibrio. Programas más poderosos, confiables y flexibles para computadora se basan en la aplicación de métodos esparcidos de matrices para resolver en forma simultánea todas, o por lo menos algunas de las ecuaciones. Para los casos en que las alimentaciones combinadas a la columna están representadas por mezclas con puntos de ebullición cercanos (característicos de muchas operaciones de destilación) o de intervalo amplio (característicos de los absorbedores y agotadores) y en los que no se requiere gran flexibilidad de las especificaciones del problema, se pueden aplicar los métodos de partición de las ecuaciones, que incluyen la solución simultánea de determinados subconjuntos de ecuaciones. Dos métodos para la partición de las ecuaciones son el método del punto de burbujeo (BP) para las mezclas con puntos de ebullición cercanos, sugerido por Friday y Smith (*op. cit.*) y desarrollado en detalle por Wang y Henke [*Hydrocarbon Process.*, **45**(8), 155

(1966)] y el método de la suma de velocidades (SR), propuesto por Sujata [*Hydrocarbon Process.*, **40**(12), 137 (1961)] y desarrollado por Burningham y Otto [*Hydrocarbon Process.*, **46**(10), 163 (1967)]. Ambos métodos se inician con las mismas ecuaciones originales para el modelo teórico de una etapa de equilibrio, que se presentan a continuación.

Considérese una operación general de separación en etapas múltiples, para multicomponentes, a régimen permanente y con flujo continuo. Supóngase que la fase de equilibrio entre una fase vapor de salida y una sola fase líquida también de salida se logra en cada etapa, que no ocurren reacciones químicas y que ninguna de las fases de salida arrastra a la otra fase. En la figura 13-48 aparece una representación esquemática general de dicha etapa j . Entrando a la etapa j se tiene una alimentación de una o dos fases, con una velocidad molar de flujo F_j , una temperatura $T_{F,j}$, una presión $P_{F,j}$ y una composición general en fracción mol $z_{i,j}$. También entra a la etapa j el líquido de la etapa adyacente superior $j-1$, con una velocidad molar de flujo L_{j-1} , a una temperatura T_{j-1} , con una presión P_{j-1} y una composición $x_{i,j-1}$. En forma similar entra el vapor de la etapa adyacente inferior $j+1$, con una velocidad molar de flujo V_{j+1} , T_{j+1} , P_{j+1} y una composición en fracciones mol $y_{i,j+1}$. El calor se transfiere de la etapa j desde (+) o bien hacia (-), con una

velocidad Q_j por calor, intercambiador de la etapa j a $x_{i,j}$ respectivamente la columna, con la W_j y el resto lateralmente, el líquido con velocidad U_j de la etapa inferior j . Para cada etapa de materia (M) $2C$ de las fracciones de la columna se representa el número

$$L_{j-1}(x_{i,j-1} + V$$

$$L_{j-1}H_{L,j-1} + 1 - (L_j$$

En general, lo de ecuaciones se presión de la eta

donde los vectores para la etapa j de una columna a c de etapas de equilibrio columna estaría con $[N(3C + 10)]$ variables se debe el valor de N y 1 entonces el resto $x_{i,j}$, L_j , V_j y T_j . E no son lineales e pueden resolver diferente de variando predominación del método especificadas por la velocidad de k Q_N . Esto equivale velocidad del vapor o bien, la velocidad total. Además la carga del calor absorción y separación ninguna excepción.

Algoritmo de SR para la partición de la fase líquida las ecuaciones de y Pontinen [*Ind.*, y (13-73) se combinan, aún permaneci

velocidad Q_k para simular un condensador, recalentador, interenfriador, intercambiador, etc. Las fases en equilibrio de vapor y líquido salen de la etapa j a T_j y P_j con una composición en fracciones mol de $y_{i,j}$ y $x_{i,j}$ respectivamente. El vapor puede ser extraído en forma parcial de la columna, como una corriente lateral, con una velocidad de flujo molar W_j y el resto V_j se manda a la etapa adyacente superior $j-1$. Similarmente, el líquido que sale puede dividirse en una corriente lateral, con velocidad de flujo molar U_j y el resto L_j se manda a la etapa adyacente inferior j .

Para cada etapa j se aplican las siguientes ecuaciones de balance de materia (M) $2C + 3$ componentes, del equilibrio de fase (E), de la suma de las fracciones mol (S) y del balance de energía (H), donde C representa el número de especies químicas.

$$L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (13-73)$$

$$y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (13-74)$$

$$\sum_i y_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (13-75)$$

$$\sum_i x_{i,j} - 1.0 = 0 \quad (13-76)$$

$$L_{j-1}H_{L,j-1} + V_{j+1}H_{V,j+1} + F_jH_{F,j} - (L_j + U_j)H_{L,j} - (V_j + W_j)H_{V,j} - Q_j = 0 \quad (13-77)$$

En general, los valores de K y las entalpías molares de esta MALLA de ecuaciones son funciones complejas implícitas de la temperatura y presión de la etapa y las fracciones mol en equilibrio:

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

$$H_{V,j} = H_{V,j}(T_j, P_j, y_j)$$

$$H_{L,j} = H_{L,j}(T_j, P_j, x_j)$$

donde los vectores x_j y y_j se refieren a todos los valores i de $x_{i,j}$ y $y_{i,j}$ para la etapa j . Como se muestra en la figura 13-49, se puede formar una columna a contracorriente con N etapas, a partir de una colección de etapas de equilibrio del tipo mostrado en la figura 13-48. Dicha columna estaría representada por $N(2C + 3)$ ecuaciones de la MALLA con $[N(3C + 10) + 1]$ variables y la diferencia, o sea, $[N(C + 7) + 1]$ variables se deben especificar. Si las N variables especificadas tienen el valor de N y todos los valores de $z_{i,j}$, F_j , $T_{F,j}$, $P_{F,j}$, P_b , U_b , W_j y Q_k entonces el resto $N(2C + 3)$ incógnitas son todos los valores de $y_{i,j}$, $x_{i,j}$, L_j , V_j y T_j . En este caso, las ecuaciones (13-73), (13-74) y (13-77) no son lineales en las incógnitas y las ecuaciones de la MALLA no se pueden resolver directamente. Incluso si se especificara un conjunto diferente de variables, las ecuaciones de la MALLA aún seguirían siendo predominantemente no lineales en las incógnitas. Para la aplicación del método del punto de burbujeo a la destilación, las variables especificadas son las que aparecen en la lista, salvo que se especifique la velocidad de los fondos L_N en vez de la carga parcial del recalentador Q_N . Esto equivale, por el balance general de materia a especificar, a la velocidad del vapor destilado V_1 , en el caso de un condensador parcial, o bien, la velocidad del líquido destilado U_1 , en el caso de un condensador total. Además, se especifica la velocidad de reflujo L_1 en vez de la carga del condensador Q_1 . Para la aplicación del método SR a la absorción y separación las variables son las que aparecen en la lista sin ninguna excepción.

Algoritmo de la matriz tridiagonal Tanto en los métodos BP como SR para la partición de las ecuaciones, se calculan las fracciones mol de la fase líquida del mismo modo, mediante, primero, el desarrollo de las ecuaciones de una matriz lineal, como lo demostraron Amundson y Pontinen [Ind. Eng. Chem., 50, 730 (1958)]. Las ecuaciones (13-74) y (13-73) se combinan, para eliminar $y_{i,j}$ y $y_{i,j+1}$ (sin embargo, el vector y_j aún permanece implícito en $K_{i,j}$):

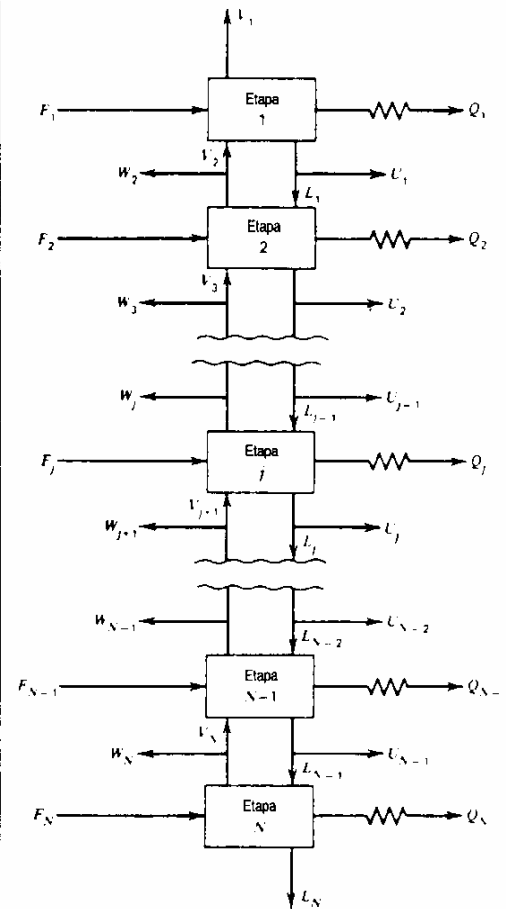


FIG. 13-49 Cascada a contracorriente de N etapas.

$$L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}K_{i,j+1}x_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad (13-78)$$

A continuación, la ecuación (13-73) se suma para los C componentes y para las etapas 1 a j , y se combina con las ecuaciones (13-75), (13-76) y $\sum_i z_{i,j} - 1.0 = 0$, para dar el balance total de material de las etapas 1 a j :

$$L_j = V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - U_m - W_m) - V_1 \quad (13-79)$$

Al combinar la ecuación (13-78) con la (13-79), L_j se eliminan, para dar las siguientes ecuaciones de trabajo para los balances de materia de los componentes

$$A_jx_{i,j-1} + B_{i,j}x_{i,j} + C_{i,j}x_{i,j+1} = D_{i,j} \quad (13-80)$$

$$A_j = V_j + \sum_{m=1}^{j-1} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \quad (13-81)$$

donde $2 \leq j \leq N$

(SR), propuesto por [1] y desarrollado por [2], 163 (1967)]. Amos originales para el presentan a continua-

ción en etapas múltiple y con flujo continuo fase vapor de salida en cada etapa, que no fases de salida arrastran representación esquemática se tiene una alimentación general en fracción de la etapa adyacente superior, a una temperatura superior. En forma similar I, con una velocidad (fracciones mol $y_{i,j+1}$ en hacia (-), con una

$$B_{i,j} = - \left[V_{j+1} + \sum_{m=1}^j (F_m - W_m - U_m) \right] \quad (13-82)$$

$$- V_1 + U_j + (V_j + W_j)K_{i,j} \quad 1 \leq j \leq N$$

$$C_{i,j} = V_{j+1}K_{i,j+1} \quad 1 \leq j \leq N-1 \quad (13-83)$$

$$D_{i,j} = -F_j z_{i,j} \quad 1 \leq j \leq N \quad (13-84)$$

Las ecuaciones (13-80) de NC se linealizan en términos de las NC incógnitas $x_{i,j}$, al seleccionar las incógnitas V_j y T_j como variables de separación y utilizar los valores de los vectores x_j y y_j de la iteración anterior, para calcular los valores de $K_{i,j}$ en la iteración anterior, para calcular los valores de $K_{i,j}$ en la iteración que se está realizando. De esta manera se pueden estimar todos los valores de A_j , $B_{i,j}$ y $C_{i,j}$. Los valores de $D_{i,j}$ están determinados por las especificaciones de la alimentación. Además, las NC ecuaciones (13-80) se pueden dividir en C conjuntos, uno para cada componente, y resolverse por separado para los valores de $x_{i,j}$ que pertenecen a todos los valores j de $x_{i,j}$ para las especies i particulares. Cada conjunto de N ecuaciones es un tipo especial de ecuación esparcida de la matriz conocida como ecuación de matriz tridiagonal, con la forma mostrada en la figura 13-50a, para un ejemplo de cinco etapas, en el cual, por conveniencia, se ha eliminado el subíndice i de los coeficientes B , C y D . Para este tipo de ecuación esparcida de la matriz se puede aplicar una versión muy eficiente del procedimiento de eliminación de Gauss llamada algoritmo de Thomas, que evita la inversión de la matriz, elimina la necesidad de almacenar los coeficientes con valor cero en la matriz, casi siempre evita la generación de errores de truncamiento y rara vez produce valores negativos de $x_{i,j}$.

El algoritmo de Thomas se inicia con una eliminación directa, hilera por hilera, comenzando por la hilera superior hacia abajo ($j=1$, la etapa del condensador), para dar los siguientes reemplazos, mostrados en la figura 13-50b. Para la hilera 1:

$$p_1 = C_1/B_1, \quad q_1 = D_1/B_1, \quad B_1 \rightarrow 1, \quad C_1 \rightarrow p_1, \quad D_1 \rightarrow q_1$$

donde $\rightarrow$ significa "reemplazado por"

Para todas las hileras siguientes:

$$p_j = C_j/(B_j - A_j p_{j-1}), \quad q_j = (D_j - A_j q_{j-1})/(B_j - A_j p_{j-1}), \quad A_j \rightarrow 0, \quad B_j \rightarrow 1, \quad C_j \rightarrow p_j, \quad D_j \rightarrow q_j$$

En la hilera del fondo, para el componente i , $x_N = q_N$. Los valores restantes de x_j para las especies i se calculan en forma repetitiva por sustitución hacia atrás:

$$x_{j-1} = q_{j-1} - p_{j-1} x_j$$

Método HP para destilación El método del punto de burbujeo para la destilación, en especial cuando los componentes incluidos cubren un intervalo relativamente estrecho de volatilidad, procede iterativa-

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 \\ 0 & 0 & A_4 & B_4 & C_4 \\ 0 & 0 & 0 & A_5 & B_5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ D_4 \\ D_5 \end{bmatrix} \quad (a)$$

$$\begin{bmatrix} 1 & p_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & p_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & p_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & p_4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \\ q_5 \end{bmatrix} \quad (b)$$

FIG. 13-50 Ecuación de matriz tridiagonal para una columna con cinco etapas teóricas. a) Ecuación original. b) Después de eliminaciones posteriores.

mente de acuerdo con los siguientes pasos, donde k es el índice de iteración para toda la columna de destilación.

1. Especificúense N y todos los valores de $z_{i,j}$, F_j , T_{Fj} , P_{Fj} , P_j , U_j , W_j y Q_j , excepto Q_1 y Q_N .

2. Especificúese el tipo de condensador. Si es total ($U_1 \neq 0$), calcúlese L_N a partir del balance general de materia. Si es parcial ($U_1 = 0$), especifíquese V_1 y calcúlese L_N a partir del balance general de materia.

3. Especificúese la velocidad de reflujo L_1 , suponiendo que no hay subenfriamiento.

4. Calcúlese $V_2 = V_1 + L_1 + U_1 - F_1$.

5. Proporcionúense las suposiciones iniciales ($k=0$) o los valores de todas las variables de separación T_j y V_j ($j > 2$). Las suposiciones de temperatura se obtienen fácilmente por interpolación lineal entre las estimaciones de las temperaturas de las etapas del fondo y la parte superior. La temperatura de la etapa del fondo se estima calculando la temperatura del punto de burbujeo, mediante una estimación de la composición del fondo a la presión especificada para dicha etapa. Un cálculo similar se realiza en la etapa superior utilizando una estimación de la composición del destilado; de otra manera, para un condensador parcial, se calcula la temperatura del punto de rocío. Al suponer un sobreflujo molar constante que desciende por la columna, se puede obtener fácilmente una estimación del perfil de velocidad de vapor.

6. Establézcase el índice $k=1$ para iniciar la primera iteración de la columna.

7. Utilizando las presiones especificadas de las etapas, las estimaciones actuales de las temperaturas de las etapas y las estimaciones actuales de las composiciones de la etapa, para la fase líquida y vapor, estimúense todos los valores de $K_{i,j}$ (para $k=1$, pueden necesitarse las estimaciones iniciales de las composiciones de las fases de la etapa, si los valores de $K_{i,j}$ son sensibles a dichas composiciones).

8. Calcúlese los valores de $x_{i,j}$ mediante la solución de las ecuaciones (13-80) a (13-84), por medio del algoritmo de la matriz tridiagonal (un algoritmo para cada componente), a menos que todas las ecuaciones de la malla converjan en $\sum x_{i,j} = 1$ para cada etapa j .

9. Para hacer que $\sum x_{i,j} = 1$ en cada etapa j , normalícense los valores mediante el reemplazo de $x_{i,j} = x_{i,j} / \sum x_{i,j}$.

10. Calcúlese un nuevo conjunto de valores de las variables de partición $T_j^{(k)}$ al calcular, una por una, la temperatura del punto de burbuja en cada etapa, con base en la presión especificada para la etapa y los valores normalizados correspondientes de $x_{i,j}$. La ecuación utilizada se obtiene, mediante la combinación de las ecuaciones (13-74) y (13-75), para eliminar $y_{i,j}$, para obtener

$$\sum K_{i,j}(T_j, P_j, x_j, y_j) = 1.0 \quad (13-85)$$

que es una ecuación no lineal en $T_j^{(k)}$, y debe resolverse en forma iterativa por medio de algún método adecuado para descubrir la raíz, como por ejemplo, el método de Newton-Raphson o el de Muller.

11. Calcúlese los valores de $y_{i,j}$, uno por uno, a partir de la ecuación (13-74).

12. Calcúlese el nuevo conjunto de valores de las variables de partición V_j , una por una, comenzando con V_3 , a partir de la ecuación del balance de energía, que se obtuvo al combinar las ecuaciones (13-77) y (13-79), para eliminar L_{j-1} y L_j .

$$V_j = (\tilde{C}_{j-1} - \tilde{A}_{j-1} V_{j-1}) / \tilde{B}_{j-1} \quad (13-86)$$

$$\tilde{A}_{j-1} = H_{Lj-2} - H_{Vj-1}$$

$$\tilde{B}_{j-1} = H_{Vj} - H_{Lj-1}$$

donde

$$\tilde{C}_{j-1} = \left[\sum_{m=1}^{j-2} (F_m - W_m - U_m) - V_1 \right] (H_{Lj-1} - H_{Lj-2}) + F_{j-1} (H_{Lj-1} - H_{Fj-1}) + W_{j-1} (H_{Vj-1} - H_{Lj-1}) + Q_{j-1}$$

Alimentación líquida 213.9°F	
	(lb. m)
C_2	3.
C_3	20.
nC_4	37.
nC_5	35.
nC_6	5.
	100.

FIG. 13-51

13. Verifique partición $T_j^{(k)}$ conjuntos $T_j^{(k)}$ columna actual

$$\sum_{j=1}^N \left[\frac{T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)}}{T_j^{(k)}} \right]$$

Pero Wang

14. Si se o de L_j , a partir de la ecuación los pasos 7 a El paso 14 $T_j^{(k)}$ calculado 12 se utiliza para la iteración puede requerir

TABLA 13-1

Componente	
C_2	—
C_3	—
nC_4	—
nC_5	—
nC_6	—

es el índice de ite-

F_j, T_j, P_j, U_j, W_j
total ($U_j \neq 0$), calcú-
Si es parcial ($U_j = 0$),
de general de materia.
poniendo que no hay

$k = 0$) o los valores de
Las suposiciones de
el fondo y la parte su-
estima calculando la
una estimación de la
para dicha etapa. Un
utilizando una estima-
mera, para un conden-
o de rocío. Al suponer
la columna, se puede
velocidad de vapor.
primera iteración de la

las etapas, las estima-
as y las estimaciones
a fase líquida y vapor,
ueden necesitarse las
las fases de la etapa, si
siciones).
solución de las ecua-
no de la matriz tridia-
menos que todas las
para cada etapa j .

normalícese los valores

le las variables de par-
a del punto de burbuja
da para la etapa y los
la ecuación utilizada
aciones (13-74) y (13-

(13-85)

olverse en forma itera-
descubrir la raíz, como
el de Muller.

a partir de la ecuación

las variables de parti-
rtir de la ecuación del
las ecuaciones (13-77)

(13-86)

$V_j(H_{Lj-1} - H_{Lj-2})$

Q_{j-1}

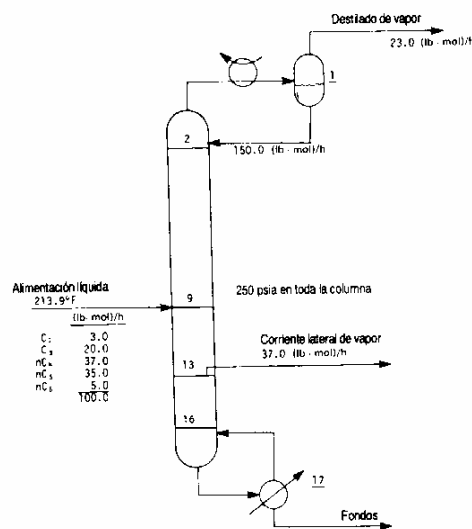


FIG. 13-51 Especificaciones para el cálculo de destilación por el método BP.

13. Verifíquese para determinar si el nuevo conjunto de variables de partición $T_j^{(k)}$ y $V_j^{(k)}$ están dentro de las tolerancias prescritas de los conjuntos $T_j^{(k-1)}$ y $V_j^{(k-1)}$, utilizadas para iniciar la iteración de la columna actual. Un criterio de convergencia puede ser

$$\sum_{j=1}^N \left[\frac{T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)}}{T_j^{(k)}} \right]^2 + \sum_{j=1}^N \left[\frac{V_j^{(k)} - V_j^{(k-1)}}{V_j^{(k)}} \right]^2 \leq 10^{-7} N \quad (13-87)$$

Pero Wang y Henke (op. cit.) utilizan

$$\sum_{j=1}^N (T_j^{(k)} - T_j^{(k-1)})^2 \leq 0.01 N \quad (13-88)$$

14. Si se cumple el criterio de convergencia, calcúlese los valores de L_j , a partir de la ecuación (13-79) y los valores de Q_1 y Q_N a partir de la ecuación (13-77). De otro modo, establézcase $k = k + 1$ y repítanse los pasos 7 a 14.

El paso 14 implica que, si los cálculos no convergen, los valores de $T_j^{(k)}$ calculados en el paso 10 y los valores de $V_j^{(k)}$ calculados en el paso 12 se utilicen como los valores de las variables de partición, para iniciar la iteración $k + 1$. Este es el método de sustituciones sucesivas, que puede requerir gran número de iteraciones y/o puede dar por resultado

oscilaciones. En forma opcional, los valores de $T_j^{(k)}$ y $V_j^{(k)}$ se pueden ajustar antes de la iteración $k + 1$. La experiencia indica que los valores de T_j deben restablecerse si tienden a desplazarse fuera de los límites superior e inferior especificados, y que los valores negativos de V_j se restablezcan mediante valores pequeños positivos. Además, se puede utilizar el amortiguamiento, para evitar que los valores absolutos de T_j y V_j varíen más de 10% en iteraciones sucesivas. Orbach y Crowe [Can. J. Chem. Eng., 49, 509 (1971)] demuestran que el método de los valores propios dominantes de ajuste de los valores de T_j y V_j puede acelerar la convergencia y es una mejora que vale la pena para el método del punto de burbuja.

Ejemplo 5: Cálculo por el método BP Utilícese el método BP para calcular las temperaturas de las etapas, las composiciones y velocidades de flujo intertapas del vapor y del líquido y las cargas del recalentador y condensador, para las especificaciones de la columna de destilación de hidrocarburos ligeros, que aparecen en la figura 13-51. Las especificaciones se seleccionaron para obtener tres productos: un destilado de vapor rico en C_2 y C_3 , una corriente lateral de vapor rica en nC_4 y unos fondos ricos en nC_5 y nC_6 .

Los cálculos se realizaron con un programa para computadora preparado por Johansen, Seader y Blauth (WHENDI-2, Univ. Utah, Dept. Chem. Eng., 1981). Los valores de K y las entalpías se calcularon a partir de las ecuaciones empíricas

$$\ln K_i = \frac{a_i}{T} + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (13-89)$$

$$H_{Vi} = \frac{a_i}{T} + b_i T + c_i T^2 \quad (13-90)$$

$$H_{Li} = \frac{a_i}{T} + b_i T + c_i T^2 \quad (13-91)$$

con T en grados Fahrenheit y H en Btu por libra $\cdot$ mol. En la tabla 13-15 aparecen las constantes. Las estimaciones iniciales proporcionadas por las variables de partición fueron como sigue, en comparación con los valores finales de convergencia (después de 23 iteraciones), donde los números entre paréntesis son congruentes con las especificaciones:

Etapas	$T^{(0)}$, °F	$T^{(23)}$, °F	$V^{(0)}$, (lb-mol)/h	$V^{(23)}$, (lb-mol)/h
1	110.00	118.6	(23)	23
2	121.87	134.3	(173)	173
3	133.75	150.7	173	167.1
4	145.62	167.2	173	161.2
5	157.50	181.1	173	157.8
6	169.37	191.6	173	156.4
7	181.25	200.0	173	155.2
8	193.12	208.6	173	152.5
9	205.00	220.2	173	147.2
10	216.87	228.9	173	144.4
11	228.75	235.6	173	153.3
12	240.62	241.8	173	155.2
13	252.50	249.1	173	155.1
14	264.37	257.7	210	189.7
15	276.25	268.2	210	185.9
16	288.12	280.8	210	182.0
17	300.00	295.3	210	178.7

NOTA: Para convertir grados Fahrenheit a Celsius, $^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32) / 1.8$. Para convertir (lb-mol)/h a (kg-mol)/s, multiplíquese por 1.26×10^{-4} .

TABLA 13-15 Constantes de las propiedades físicas, a 250 psia, para la destilación del ejemplo que aparece en la figura 13-51

Componente	K_i				H_{Vi}			H_{Li}		
	a_i	$b_i \times 10$	$c_i \times 10^4$	$d_i \times 10^7$	$\bar{a}_i \times 10^{-5}$	$\bar{b}_i \times 10^{-2}$	$\bar{c}_i \times 10^2$	$\bar{a}_i \times 10^{-4}$	$\bar{b}_i \times 10^{-2}$	$\bar{c}_i \times 10$
C_2	-0.13277	0.13069	-0.34699	0.34445	0.08314	0.13189	0.60533	0.3740	0.1960	0.120
C_3	-1.3320	0.13635	-0.21765	0.11496	0.1195	0.12351	2.2093	0.4740	0.26267	0.19667
nC_4	-2.8437	0.20239	-0.41598	0.37815	0.1655	0.09010	3.7800	0.5870	0.31467	0.22667
nC_5	-4.2534	0.25040	-0.51232	0.46928	0.1920	0.2950	0.720	0.6870	0.3830	0.260
nC_6	-5.7430	0.31130	-0.65543	0.60689	0.2200	0.370	0	0.7820	0.44133	0.29333



las variables de par-
o de N ecuaciones de
las temperaturas que
se linealizan por el
la ecuación de matriz
mo de Thomas. Si se
su residuo, las ecua-
on:

$$-g_i^{(t)} \quad (13-94)$$

$$\Delta T_{i+1}$$

$$\leq N - 1 \quad (13-95)$$

$$= -g_N^{(t)} \quad (13-96)$$

en toda la columna

150,000 Btu/h

ido

ador, por el método SR.

$T_j^{(t)} + \Delta T_j$ y res-
penden de las corre-
en forma analítica
y (13-96) se resuel-
sor consiguiente, los

, establézcase $k = k +$

la es rápida, incluso
de una iteración a la

método SR para calcular
idades de flujo intere-
cuyas especificaciones
aceite del absorbedor
y que se extrae calor de
putadora preparado por
of Utah, Dept. Chem.

Eng., 1981). Los valores de K y las entalpías se calcularon con base en las ecuaciones empíricas (13-89) a (13-91) utilizando las constantes que aparecen en la tabla 13-16. Las estimaciones iniciales proporcionadas por las variables de partición fueron las siguientes, en comparación con los valores finales de convergencia obtenidos después de cinco iteraciones:

Etapas	$T^{(0)}$, °F	$T^{(5)}$, °F	$V^{(0)}$, (lb-mol)/h	$V^{(5)}$, (lb-mol)/h
1	80.00	84.9	450	309.8
2	81.43	86.0	450	363.3
3	82.86	86.7	450	366.8
4	84.29	85.8	450	370.1
5	85.71	86.5	450	389.3
6	87.14	87.1	450	393.3
7	88.57	85.0	450	398.1
8	90.00	91.3	450	410.3

NOTA: Para convertir grados Fahrenheit a Celsius, $^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32)/1.8$. Para convertir (lb-mol)/h a (kg-mol)/s, multiplíquese por 1.26×10^{-4} .

La convergencia se logró rápidamente, con cinco iteraciones, al utilizar la ecuación (13-88) como criterio. Las composiciones calculadas del gas pobre y del aceite rico son:

Componente	Velocidad de flujo, (lb-mol)/h	
	Gas pobre	Acetate enriquecido
C_1	298.7	74.3
C_2	10.8	32.2
C_3	0.3	28.7
nC_4	0.0	19.0
nC_5	0.0	15.0
Acetate	0.0	385.0
	309.8	554.2

NOTA: Para convertir (lb-mol)/h a (kg-mol)/s, multiplíquese por 1.26×10^{-4} .

Aproximadamente 0.018 (kg-mol)/s [140 (lb-mol)/h] del vapor se absorbieron, con una liberación de energía aproximada de 219 800 W (75 000 Btu/h), 20% de la cual fue eliminada por el interenfriador de la etapa 7. El perfil de temperatura se aparta de la curva uniforme en las etapas 4 y 7, donde entra el aceite secundario y se extrae calor, respectivamente.

PROCEDIMIENTOS DE CORRECCIÓN SIMULTÁNEA

Los métodos de partición BP y SR son satisfactorios por lo general sólo cuando se aplican a la destilación de mezclas con un intervalo estrecho de puntos de ebullición y a los absorbedores y agotadores respectivamente. Además, como se demostró antes, las especificaciones para estos dos métodos son muy restringidas. Si se desea calcular una columna de destilación para mezclas con puntos de ebullición distantes y las demás operaciones mostradas en la figura 13-7, como por ejemplo, rectificación, agotamiento y absorción con recalentamiento y agotamiento con reflujo, se suelen utilizar otros métodos. Un tipo de dichos procedimientos incluye la solución de todas o casi todas las ecuaciones de la MALLA en forma simultánea por medio de algún método de iteración, como por ejemplo, una técnica de Newton o una cuasi-Newton. Estos métodos de corrección simultánea (SC) también son útiles para separaciones que incluyen mezclas de líquidos no idea-

les, aun la destilación extractiva y azeotrópica, o para los casos en que se desea una flexibilidad considerable en las especificaciones.

El desarrollo de los procedimientos SC implica varias decisiones importantes: 1) ¿Qué variables se deben emplear? 2) ¿Qué ecuaciones se deben utilizar? 3) ¿Cómo se deben ordenar las variables? 4) ¿Cómo se deben ordenar las ecuaciones? 5) ¿Cómo se debe proporcionar la flexibilidad en las especificaciones? 6) ¿Cuáles derivadas de las propiedades físicas se deben mantener? 7) ¿Cómo deben linealizarse las ecuaciones? 8) Si se utilizan técnicas de linealización de Newton o cuasi-Newton, ¿cómo debe actualizarse el Jacobiano? 9) ¿Las correcciones de las incógnitas que se calculan en cada iteración deben modificarse para amortiguarlas o acelerar la solución o mantenerlas dentro de ciertos límites? 10) ¿Qué criterio de convergencia debe aplicarse?

Quizás, debido a todas estas decisiones, se han publicado gran número de procedimientos SC. Dos métodos bastante diferentes, que se utilizan en forma considerable para la solución de problemas prácticos son el de Naphtali y Sandholm [Am. Inst. Chem. Eng. J., 17, 148 (1971)] y el de Goldstein y Stanfield [Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 9, 78 (1970)], el primer procedimiento es de especial interés porque, en principio, se puede aplicar a todos los casos. Sin embargo, para las situaciones que incluyan muchos componentes, un número relativamente pequeño de etapas y soluciones líquidas que no son demasiado ideales, el último procedimiento es más eficiente desde el punto de vista del cálculo.

Método SC de Naphtali-Sandholm Este método utiliza el modelo de la etapa de equilibrio que aparece en las figuras 13-48 y 13-49, pero reduce el número de variables en $2N$, de modo que sólo deben resolverse $N(2C + 1)$ ecuaciones y un número similar de incógnitas. En lugar de V_j, L_j, x_i, y_i y y_i , las velocidades de flujo de los componentes se utilizan, de acuerdo con sus definiciones:

$$v_{ij} = y_{ij} V_j \quad (13-97)$$

$$l_{ij} = x_{ij} L_j \quad (13-98)$$

Además, las velocidades de flujo de las corrientes laterales se reemplazan por las razones de flujo de dichas corrientes:

$$s_j = U_j/L_j \quad (13-99)$$

$$S_j = W_j/V_j \quad (13-100)$$

Las ecuaciones de la MALLA (13-73) a (13-77) se transforman en las funciones MEH:

$$M_{ij} = l_{ij}(1 + s_j) + v_{ij}(1 + S_j) - l_{i,j-1} - v_{i,j+1} - f_{ij} = 0 \quad (13-101)$$

$$\text{donde } f_{ij} = F_j z_{ij} \\ E_{ij} = K_{ij} l_{ij} \left(\sum_i v_{ij} / \sum_i l_{ij} \right) - v_{ij} = 0 \quad (13-102)$$

$$H_j = H_{Lj}(1 + s_j) \sum_i l_{ij} + H_{Vj}(1 + S_j) \sum_i v_{ij} \\ - H_{L,j-1} \sum_i l_{ij} - H_{V,j+1} \sum_i v_{i,j+1} \\ - H_{Fj} \sum_i f_{ij} - Q_j \\ = 0 \quad (13-103)$$

TABLA 13-16 Constantes de las propiedades físicas, a 450 psia, para el ejemplo del absorbedor que aparece en la figura 13-52

Componente	K_i				H_{Vi}			H_{Li}		
	a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^4$	$d_i \times 10^7$	$\bar{a}_i \times 10^{-4}$	$\bar{b}_i \times 10^{-2}$	$\bar{c}_i \times 10^2$	$\bar{d}_i$	$\bar{b}_i \times 10^{-2}$	$\bar{c}_i \times 10^2$
C_1	1.4792	0.053851	-0.13902	0.17394	0.1604	0.09357	0.1782	0	0.1417	-0.1782
C_2	-0.42648	0.12067	-0.31274	0.45328	0.4661	0.1554	0.3341	0	0.1654	0.3341
C_3	-1.9161	0.17875	-0.43021	0.48004	0.5070	0.2645	0	0	0.2278	0.4899
nC_4	-3.4014	0.23455	-0.62864	0.85027	0.5231	0.3390	0.5812	0	0.3197	0.5812
nC_5	-4.476	0.22883	-0.46519	0.49204	0.5411	0.4209	0.8017	0	0.3968	0.8017
Oil	-11.13	0.24146	-0.57345	0.78973	0.800	0.7467	0.3556	0	0.6933	0.3556

donde las propiedades físicas no son simplificadas

$$\begin{aligned} K_{ij} &= K_{ij}(T_j, P_j, \ell_j, v_j) \\ H_{vj} &= H_{vj}(T_j, P_j, v_j) \\ H_{Lj} &= H_{Lj}(T_j, P_j, \ell_j) \end{aligned}$$

Si se permite que el orden de correcciones de las incógnitas esté de acuerdo con el número de etapas, que en términos de las incógnitas correspondientes son:

$$\bar{X} = [\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_j, \dots, \bar{X}_N]^T \quad (13-104)$$

$$\text{donde } \bar{X}_j = [v_{1,j}, v_{2,j}, \dots, v_{C,j}, T_j, \ell_{1,j}, \ell_{2,j}, \dots, \ell_{C,j}]^T \quad (13-105)$$

Si se permite que el orden de las funciones linealizadas MEH también esté de acuerdo con el número de etapas, que en términos de las funciones no lineales correspondientes es:

$$\bar{F} = [\bar{F}_1, \bar{F}_2, \dots, \bar{F}_j, \dots, \bar{F}_N]^T \quad (13-106)$$

$$\text{donde } \bar{F}_j = [H_j M_{1,j}, M_{2,j}, \dots, M_{C,j}, E_{1,j}, \dots, E_{C,j}]^T \quad (13-107)$$

Las correcciones de las incógnitas para la k -ésima iteración se obtiene de

$$\Delta \bar{X}^{(k)} = - \left[\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{X}} \right)^{-1} \right]^{(k)} \bar{F}^{(k)} \quad (13-108)$$

Las siguientes aproximaciones de las incógnitas se obtienen a partir de

$$\bar{X}^{(k+1)} = \bar{X}^{(k)} + t \Delta \bar{X}^{(k)} \quad (13-109)$$

donde t es un factor de amortiguamiento ($0 < t < 1$) o aceleración ($t > 1$). Al ordenar las correcciones de las incógnitas y las funciones linealizadas, el Jacobiano resultante de las derivadas parciales de todas las funciones con respecto a todas las incógnitas es una matriz esparcida con forma de estructura tridiagonal de bloque.

$$\left(\frac{d\bar{F}}{d\bar{X}} \right) = \begin{bmatrix} \bar{B}_1 & \bar{C}_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \bar{A}_2 & \bar{B}_2 & \bar{C}_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \bar{A}_3 & \bar{B}_3 & \bar{C}_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & \bar{A}_{N-1} & \bar{B}_{N-1} & \bar{C}_{N-1} \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \bar{A}_N & \bar{B}_N \end{bmatrix} \quad (13-110)$$

Los bloques $\bar{A}_j$, $\bar{B}_j$, y $\bar{C}_j$ son $(2C+1)$ por $(2C+1)$ de las derivadas parciales de las funciones en la etapa j , con respecto a las incógnitas en la etapa $j-1$, j y $j+1$, respectivamente. La solución a la ecuación (13-108) se obtiene fácilmente por álgebra de matrices equivalente al algoritmo de Thomas, para una ecuación de matriz tridiagonal. Los requerimientos de almacenamiento de la computadora se minimizan al hacer los siguientes reemplazos. Comenzando por la etapa 1 de la parte superior y utilizando la eliminación de bloque directo:

$$\bar{C}_1 \rightarrow (\bar{B}_1)^{-1} \bar{C}_1, \quad \bar{F}_1 \rightarrow (\bar{B}_1)^{-1} \bar{F}_1$$

$$\text{y } \bar{B}_1 \rightarrow I \text{ (la identidad de la submatriz)}$$

Para las etapas j desde 2 hasta $(N-1)$

$$\bar{C}_j \rightarrow (\bar{B}_j - \bar{A}_j \bar{C}_{j-1})^{-1} \bar{C}_j, \quad \bar{F}_j$$

$$\rightarrow (\bar{B}_j - \bar{A}_j \bar{C}_{j-1})^{-1} (\bar{F}_j - \bar{A}_j \bar{F}_{j-1}), \quad \bar{A}_j \rightarrow 0, \quad \bar{B}_j \rightarrow I$$

Para la etapa final N ,

$$\bar{F}_N \rightarrow (\bar{B}_N - \bar{A}_N \bar{C}_{N-1})^{-1} (\bar{F}_N - \bar{A}_N \bar{F}_{N-1}), \quad \bar{A}_N \rightarrow 0, \quad \bar{B}_N \rightarrow I$$

Esto completa los pasos directos para dar $\Delta \bar{X}_N = -\bar{F}_N$. Los valores restantes de las correcciones $\Delta \bar{X}_j$ se obtienen por sustitución sucesiva hacia atrás de $\Delta \bar{X}_j = -\bar{F}_j \rightarrow -(\bar{F}_j - \bar{C}_j \bar{F}_{j+1})$. Las inversiones de las matrices se realizan mejor por descomposición de LU. La eficiencia se mejora si el número de componentes de C es pequeño.

La iteración de Newton se inicia al proporcionar suposiciones razonables para todas las incógnitas. Sin embargo, éstas se pueden generar a partir de suposiciones de T , T_N y un valor de la interetapa para F_j o L_j . Los valores restantes de T_j se obtienen por interpolación lineal. Al suponer un sobreflujo molar constante, los cálculos de los valores restantes de V_j y L_j se realizan fácilmente, de los que se obtienen los valores iniciales de $v_{i,j}$ y $\ell_{i,j}$ a partir de las ecuaciones (13-97) y (13-98), después de obtener las aproximaciones de $x_{i,j}$ y $y_{i,j}$ de los pasos 4, 5, 8, 9 y 10 del método SR. En forma opcional, se puede obtener una estimación menos precisa pero a veces suficiente de $x_{i,j}$ y $y_{i,j}$ mediante la vaporización instantánea de las alimentaciones combinadas de la columna a la presión promedio y una razón del vapor al líquido que se aproxima a la relación de los flujos de la parte superior, más los flujos de las corrientes laterales de vapor entre los flujos de los fondos, más los flujos de las corrientes laterales del líquido, lo que da por resultado las composiciones que se utilizan como la estimación inicial para cada etapa.

Al término de cada iteración se verifica la convergencia utilizando un criterio aproximado, como por ejemplo,

$$\tau = \sum_j \left(\frac{H_j}{\xi} \right)^2 + \sum_i [(M_{i,j})^2 + (E_{i,j})^2] \leq \epsilon \quad (13-111)$$

donde ξ es un factor de escala, que es del orden del calor molar promedio de vaporización. Si se toma

$$\epsilon = N(2C+1) \left(\sum_j F_j^2 \right) 10^{-10} \quad (13-112)$$

los valores de convergencia de las incógnitas, por lo general serán precisos en promedio, hasta cuatro o más dígitos significativos.

En las primeras iteraciones, especialmente cuando las estimaciones iniciales de las incógnitas son deficientes, τ y las correcciones de las incógnitas serán muy grandes. En consecuencia, es preferible utilizar un valor pequeño de t en la ecuación (13-109), para amortiguar los cambios de las incógnitas y evitar las oscilaciones bruscas. Sin embargo, el empleo de valores de t menores a 0.25 puede hacer más lenta o prevenir la convergencia.

También es conveniente restablecer a cero o a valores pequeños cualquier valor negativo de las velocidades de flujo de los componentes, antes de iniciar la siguiente iteración. Al llegar cerca de la solución, τ suele disminuir en uno o más órdenes de magnitud en cada iteración y conviene ajustar $t = 1$. Dado que en el método de Newton la convergencia es cuadrática cerca de la solución, sólo se requieren por lo general tres o cuatro iteraciones adicionales para llegar al criterio de convergencia. Antes de eso, es común que τ se incremente de una iteración a otra. Si el Jacobiano tiende a una condición singular, quizá sea necesario reiniciar el procedimiento con suposiciones diferentes o ajustar el Jacobiano de alguna manera.

Las especificaciones estándar para el método de Naphtali-Sandholm son Q_j (incluyendo los valores en cero) para cada etapa en la que ocurre transferencia de calor y la razón de flujo de la corriente lateral s_j o S_j (incluyendo los valores en cero) en cada etapa en la que se extrae una corriente lateral. Sin embargo, la estructura descable del bloque tridiagonal de la matriz del Jacobiano se puede preservar cuando se realizan las especificaciones de los sustitutos, si están relacionadas con la misma etapa o la etapa adyacente. Por ejemplo, supóngase que en un absorbedor con recalentamiento, como el que aparece en la figura 13-7f, se desea especificar la razón del vapor recalentado, en vez de la carga del recalentador. La ecuación (13-103) para la función H_N se obtiene del conjunto $N(2C+1)$ de ecuaciones y se reemplaza por la ecuación

$$\dot{H}_N = \sum_i v_{i,N} - (V_N/L_N) \sum_i \ell_{i,N} = 0$$

donde el valor de c de los cálculos

Para resolver aparecen en la figura 13-53. La eficiencia se mejora si el número de componentes de C es pequeño. La iteración de Newton se inicia al proporcionar suposiciones razonables para todas las incógnitas. Sin embargo, éstas se pueden generar a partir de suposiciones de T , T_N y un valor de la interetapa para F_j o L_j . Los valores restantes de T_j se obtienen por interpolación lineal. Al suponer un sobreflujo molar constante, los cálculos de los valores restantes de V_j y L_j se realizan fácilmente, de los que se obtienen los valores iniciales de $v_{i,j}$ y $\ell_{i,j}$ a partir de las ecuaciones (13-97) y (13-98), después de obtener las aproximaciones de $x_{i,j}$ y $y_{i,j}$ de los pasos 4, 5, 8, 9 y 10 del método SR. En forma opcional, se puede obtener una estimación menos precisa pero a veces suficiente de $x_{i,j}$ y $y_{i,j}$ mediante la vaporización instantánea de las alimentaciones combinadas de la columna a la presión promedio y una razón del vapor al líquido que se aproxima a la relación de los flujos de la parte superior, más los flujos de las corrientes laterales de vapor entre los flujos de los fondos, más los flujos de las corrientes laterales del líquido, lo que da por resultado las composiciones que se utilizan como la estimación inicial para cada etapa. Al término de cada iteración se verifica la convergencia utilizando un criterio aproximado, como por ejemplo,

Ejemplo 7: Cálculo del método SC de Naphtali-Sandholm para las especificaciones 13-53. La velocidad de la mayor parte de los cálculos se realiza en el programa Naphtali-Sandholm. Los valores de K se toman de J. J. Smith (1961) y de Erbar (trabajo personal, Mar. 20-22, 1961). Las composiciones de flujo para los parámetros son como

Alimentación parcial	
39.2°F, 150	18
N_2	
C_2	
C_3	
C_4	1
m_{C_4}	1
m_{C_5}	
m_{C_6}	1

FIG. 13-53 Espectro, por el método de

TABLA 13-17 Resultados de la convergencia para el agotador con recalentamiento que aparece en la figura 13-53

Variable	Etapa							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura, °F	132.5	172.3	186.9	195.2	202.85	213.3	229.3	251.9
Flujos de vapor de los componentes, (lb · mol)/h								
N ₂	0.22	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₁	59.51	4.31	0.32	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂	73.57	19.83	4.54	0.89	0.16	0.03	0.01	0.00
C ₃	153.17	116.08	68.75	34.03	15.49	6.56	2.53	0.84
nC ₄	149.03	277.98	372.90	406.99	402.05	363.66	292.94	198.94
nC ₅	13.87	25.58	38.09	52.03	72.99	105.32	147.66	185.04
nC ₆	2.89	5.27	7.21	8.70	10.97	16.45	31.08	66.23
Total	452.26	449.06	491.81	502.66	501.66	492.02	474.22	451.05
Flujos de líquido de los componentes, (lb · mol)/h								
N ₂	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₁	4.31	0.32	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂	19.83	4.54	0.89	0.16	0.03	0.00	0.00	0.00
C ₃	116.13	68.80	34.08	15.53	6.60	2.57	0.89	0.05
nC ₄	302.17	397.09	431.18	426.25	387.86	317.14	223.13	24.19
nC ₅	69.93	82.45	96.38	117.34	149.67	192.01	229.39	44.35
nC ₆	36.01	37.95	39.43	41.71	47.19	61.82	96.97	30.74
Total	548.38	591.15	601.98	600.99	591.35	573.54	550.38	99.33

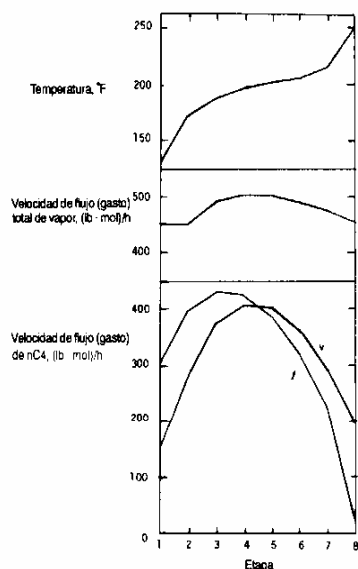


FIG. 13-54 Perfiles de la convergencia para el agotador con recalentamiento de la figura 13-53.

Componente	η
NH ₃	0.67
H ₂ S	0.35
Fenol	0.65
HCN	0.20

Por otra parte, los datos de una planta en la que se utiliza una columna de destilación extractiva grande, que utiliza fural para la separación de butanos y butenos (Chem. Eng., 62(8) 116 (1955)) demostraron que las eficiencias de plato de Muypfrees para el insobutano difieren de las *n*-butano en no más de 2%. Sin embargo, las eficiencias variaron entre 19 y 40% a lo largo de la columna de 100 platos.

También ocurren desviaciones del modelo de la etapa de equilibrio cuando existe un arrastre significativo de gotitas de líquido en el vapor ascendente u oclusiones de vapor en el flujo del líquido en el vertedero. La primera condición puede ocurrir por cargas elevadas de vapor cuando se aproxima la inundación. La segunda condición puede ocurrir, con una presión de operación alta, cuando las densidades del vapor y el líquido no son drásticamente diferentes. Los efectos del arrastre o la oclusión no se deben, hablando estrictamente, a una ineficiencia en la transferencia de masa, y se consideran mejor cuando se incluyen términos de arrastre en las ecuaciones del modelo, como demostraron Loud y Waggoner [*Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 149 (1978)].

DESTILACIÓN POR EXTRACCIÓN

Introducción La destilación por extracción se refiere a los procesos en que se agrega en un plato de la columna un disolvente de punto de ebullición elevado para modificar las volatilidades relativas de los componentes en una mezcla de alimentación principal en la columna.

La alteración de las volatilidades es necesaria debido a 1) similitudes en las presiones de vapor de los componentes de la alimentación o 2) la presencia de un azeótropo. El disolvente hierve por lo común a una temperatura tan lejos, por encima de los componentes de la alimenta-

ción, que es imposible para los azeótropos por la limitación de la destilación. La destilación no trata de separar la mezcla en ausencia de azeótropos, sino de separar por destilación. El proceso de separación por destilación sea un proceso más eficiente que la destilación azeotrópica.

Procesos de des
para un proceso de
13-55, donde el me
Estos dos compon
relativa es menor q
latitud del metilid
añadiendo un disol
en menos etapas qu
El disolvente esc
ponentes y, para m
mayor parte, de la c
encina de la etapa d
unas cuantas etapas
mina por la necesid
vapor ascendente h
producto del domo.

El derrame de dióxido de carbono es constante debido a la constante liberación de este gas. Este gas se va ventilando y cambiando bruscamente la temperatura fresca si se usa la alimentación en forma descendente.

El reflujo en la p
tracción tiende tam
dad de material no
destilación por ext
altas de reflujo se d
del disolvente y los
tivas. Por lo común
solvente en los pla

FIG. 13-55 Diagram

ra 13-53

7	8
229.3	251.9
0.00	0.00
0.00	0.00
0.01	0.00
2.53	0.84
292.94	198.94
147.66	185.04
31.08	66.23
474.22	451.05

0.00	0.00
0.00	0.00
0.00	0.00
0.89	0.05
223.13	24.19
229.39	44.35
96.97	30.74
550.38	99.33

η
0.67
0.35
0.65
0.20

se utiliza una columna de 100

etapa de equilibrio líquido en el vapor líquido en el verticargas elevadas de segunda condición cuando las densidades diferentes. Los efectos íctamente, a una ineran mejor cuando se odelo, como demos- s Des. Dev., 17, 149

bido a 1) similitudes la alimentación o 2) por lo común a una antes de la alimenta-

ción, que es imposible la formación de nuevos azeótropos. Además, los azeótropos problemáticos que se encuentran presentes en la alimentación no tratada desaparecen en presencia del disolvente. La ausencia de azeótropos más el hecho de que el disolvente se puede recuperar por destilación simple, hacen que la destilación por extracción sea un proceso más simple y mucho más utilizado que la destilación azeotrópica.

Procesos de destilación por extracción El patrón típico de flujo para un proceso de destilación por extracción se muestra en la figura 13-55, donde el metil-ciclohexano y el tolueno se tienen que separar. Estos dos componentes no forman un azeótropo, pero su volatilidad relativa es menor que 1.01 a bajas concentraciones de tolueno. La volatilidad del metilciclohexano en relación con el tolueno se aumenta añadiendo un disolvente. Esto permite separar esos dos componentes en menos etapas que las que se necesitarían en una destilación simple.

El disolvente escogido es menos volátil que cualquiera de los componentes y, para mantener una concentración alta de disolvente en la mayor parte de la columna, se debe introducir siempre a esta última por encima de la etapa de alimentación fresca. Por lo común, se introducen unas cuantas etapas por debajo de la superior y el número real se determina por la necesidad de reducir la concentración de disolventes en el vapor ascendente hasta una cantidad despreciable, antes de retirar el producto del domo.

El derrame de disolvente líquido de etapa a etapa es relativamente constante debido a su baja volatilidad. La concentración real del disolvente cambiará bruscamente en el punto de introducción de la alimentación fresca si se usa una alimentación líquida. A veces se emplea una alimentación en forma de vapor para evitar la dilución del disolvente descendente.

El reflujo en la parte superior de la columna de destilación por extracción tiende también a diluir el disolvente, al incrementar la cantidad de material no disolvente en el sobreflujo líquido. En el caso de la destilación por extracción, la ventaja inherente de las relaciones más altas de reflujo se debe equilibrar con el efecto sobre la concentración del disolvente y los cambios que se producen en las volatilidades relativas. Por lo común son convenientes concentraciones elevadas de disolvente en los platos para maximizar la diferencia de volatilidades

entre los componentes que se están separando. Sin embargo, es preciso conocer las relaciones de solubilidad del sistema y tener cuidado para asegurarse de que la concentración del disolvente se mantenga en la gama miscible. Otra limitación para la cantidad de disolvente utilizada es la necesidad de mantener el requisito de calor sensible en un nivel razonable, en el ciclo del disolvente. El perfil de concentración de disolvente en la columna se controla mediante la manipulación de los flujos y las entalpías del disolvente, la alimentación fresca y las corrientes de reflujo.

La selección del disolvente determina cuál de los dos componentes de la alimentación fresca se elimina en forma predominante durante la destilación. Por ejemplo, supóngase que, en la figura 13-55, la alimentación fresca de la columna de destilación extractiva es una mezcla de 83% mol de etanol en agua. Si se utiliza, como analizó Black [Chem. Eng. Prog., 76(9), 78 (1980)], etilenglicol como disolvente, la volatilidad del etanol se incrementa más que la del agua. Por consiguiente, el etanol se elimina con el destilado en la columna de destilación extractiva y el agua se separa del etilenglicol en la columna de recuperación del disolvente. Si se utiliza como disolvente un hidrocarburo con elevado punto de ebullición, como por ejemplo, el octano, la volatilidad del agua se incrementa de tal manera que se transforma en el destilado de la columna de destilación extractiva.

Como se muestra en la figura 13-55, la recuperación del disolvente es más sencilla en la destilación por extracción que en la azeotrópica. El disolvente escogido no forma un azeótropo con el material no disolvente en el producto del fondo de la torre de destilación por extracción y la recuperación del disolvente se puede efectuar mediante la destilación simple.

Las características, el diseño y el funcionamiento de las columnas de destilación por extracción se han analizado ampliamente en las publicaciones científicas. Algunas obras de gran utilidad sobre el tema son: Atkins y Boyer, Chem. Eng. Prog., 45, 553 (1949); Benedict y Rubin, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 41, 353 (1945); Black, op. cit.; Buell y Boatwright, Ind. Eng. Chem., 39, 695 (1947); Carlson y asociados, Ind. Eng. Chem., 46, 350 (1954); Chambers, Chem. Eng. Prog., 47, 555 (1951); Coates, Chem. Eng., 67(10), 121 (1960); Colburn, Can. Chem. Proc. Ind., 34, 286 (1950); Drickamer y Hummel, Trans. Am.

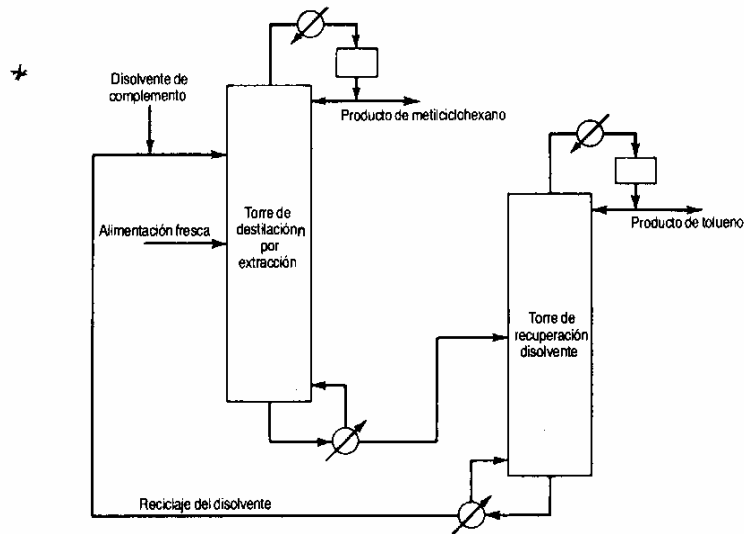
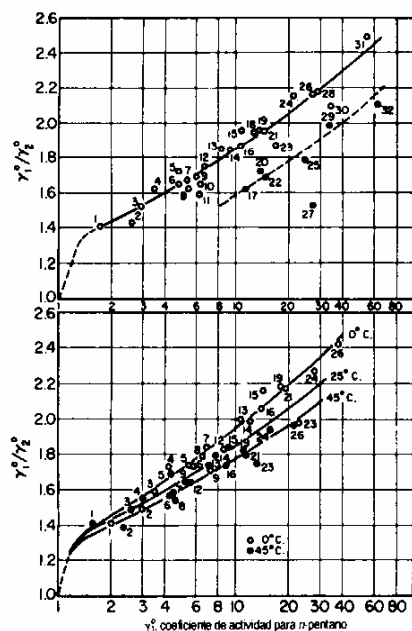


FIG. 13-55 Diagrama de flujo simplificado para un proceso de destilación por extracción para separar tolueno y metilciclohexano.

Inst. Chem. Eng., **41**, 607 (1945); Dun y asociados, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 631 (1945); Dunn y Liedholm, *Pet. Refiner*, **31**, 104 (1952); Hachmuth, *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 617 (1952); Happel y asociados, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 189 (1946); Hoffman, *Azeotropic and Extractive Distillation*, Wiley, New York, 1964; Smith y Dresser, *Chem. Eng. Prog.*, **44**, 789 (1948); Van Winkle, *Distillation*, McGraw-Hill, New York, 1967. Una colección reciente de artículos en *Chemical Engineering Progress* [65(9), 43-68 (1969)] presenta una comparación de la destilación azeotrópica y la de extracción hecha por Gerster, un método para manejar los equilibrios de fases, de Null y Palmer, un análisis hecho por Berg de la selección de disolventes, un estudio de un caso real de Hafslund sobre la separación del sistema



1. Tetrahidrofurano	17. Alcohol tetrahidrofurfurílico
2. Dietilcetona	18. Sulfato dimetilico
3. Carbonato dietílico	19. Guanida dimetilica
4. Metil etilcetona	20. Metil Carbitol
5. Pentanediolona	21. Formamida dimetilica
6. Ciclopentanona	22. Metil Cellosolve
7. Acetona	23. Furfural
8. Butiranario	24. Acetonitrilo
9. Piperidina acotica	25. Etilen Clorhidrina
10. Acetofenona	26. gamma-butilolactona
11. Piridina	27. Metanol
12. Oxalato dietico	28. beta-cloropropionitrilo
13. Propionitrilo	29. Pirrolidona
14. Acetamida dimetilica	30. Carbonato de propileno
15. Pirrolidona n-metilica	31. Nitrometano
16. Acetonil acetona	32. Etilendiamina

FIG. 13-56 Efecto del coeficiente de actividad para *n*-pentano a dilución infinita en el agente de extracción (γ_i^0) sobre la selectividad del agente para la separación de *n*-pentano-1-pentano mediante destilación por extracción (γ_i^0/γ_j^0). En la gráfica superior se muestran los resultados a 25 °C (77 °F) para varios agentes dados por número más abajo; los puntos negros y la línea de guiones son para agentes para la formación de puentes de hidrógeno, los círculos pequeños y la línea continua son para agentes que no forman enlaces con puentes de hidrógeno. En la gráfica inferior se muestran los resultados para 0 y 45 °C (32 y 113 °F) para agentes que no forman enlaces con puentes de hidrógeno; la línea continua de la gráfica superior, que representa los resultados a 25 °C (77 °F), se reproduce sin puntos en la gráfica inferior [Gerster, Gorton y Eklund, *J. C. Chem. Eng. Data*, **5**, 423 (1960)].

binario de propano-propileno mediante la destilación por extracción y una descripción, por Bannister y Buck de un modelo seguro para los datos térmicos y de equilibrio incluidos en la recuperación de butadieno por medio de la destilación por extracción.

Selección del disolvente El número de disolventes posibles que existen para una separación por destilación de extracción suele ser mucho mayor que para una separación azeotrópica, debido a las restricciones menos intensas sobre la volatilidad. Las únicas restricciones importantes sobre la volatilidad son que 1) el disolvente hierva a un nivel suficientemente más alto que los componentes de la alimentación para evitar la formación de un azeótropo y 2) que el punto de ebullición del disolvente no sea tan alto que los requisitos de calor sensible del ciclo del disolvente no se hagan irrazonablemente grandes.

Un método general para seleccionar un disolvente es escoger un componente que sea más similar al componente clave de punto de ebullición más alto y, luego, seguir la serie homóloga para ese compuesto, hasta encontrar un homólogo que hierva a un nivel suficientemente más alto para imposibilitar la formación de un azeótropo de no disolvente-disolvente. Este procedimiento lo describe Scheibel [*Chem. Eng. Prog.*, **44**, 927 (1948)].

La búsqueda real de un disolvente apropiado implica habitualmente que se deben seleccionar muchos compuestos de estructuras diferentes. Dunn y colaboradores [*Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 631 (1945)] estudiaron los efectos de varios disolventes en las volatilidades del tolueno y compuestos no aromáticos con puntos de ebullición entre 372 K y 386 K (210 y 235 °F) y escogieron el fenol. Hess, Naragon y Coghlan [*Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **2**, 48, 72 (1952)] investigaron disolventes de muchos tipos químicos para la separación de *n*-butano-2-buteno.

Algunos resultados presentados por Gerster, Gorton y Eklund [*J. Chem. Eng. Data*, **5**, 423 (1960)] en su evaluación de disolventes para la separación de pentano-penteno se muestran en la figura 13-56. γ_i^0 es el coeficiente de actividad para el componente *i* a dilución infinita en el disolvente. La razón γ_i^0/γ_j^0 es un modo conveniente de ilustrar el efecto del disolvente sobre las volatilidades relativas de los dos componentes claves, los componentes 1 y 2. Esta razón se traza gráficamente en función de γ_i^0 en la figura 13-56 y se muestra que, conforme aumenta la no idealidad del sistema binario de pentano-disolvente, aumenta también la volatilidad relativa del pentano con respecto al penteno. Si el único criterio importante fuera aumentar la volatilidad relativa, se escogería un disolvente cuyo punto con respecto a las coordenadas de la figura 13-56 se encuentra al extremo derecho de la curva deseada de temperaturas.

El uso de un alambique de equilibrio vapor-líquido para clasificar grandes números de disolventes posibles es costoso. El empleo de equipos de cromatografía para determinar los coeficientes de actividad a dilución infinita de los componentes en el disolvente puede ser un método experimental más rápido, y su utilización es común. Al aplicar el método UNIFAC, para predecir los coeficientes de actividad de la fase líquida, se realiza una selección teórica aproximada.

En las figuras 13-57 y 13-58 se muestra claramente el efecto de un disolvente sobre la volatilidad de una mezcla binaria. Las figuras se basan en los datos de equilibrio del vapor y el líquido de Drickamer, Brown y White [*Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 555 (1945)] para el sistema ternario metil ciclohexano (*M*)-tolueno (*T*)-fenol (*P*), a 101.3 kPa (1 atm), donde el solvente es el fenol. En la figura 13-57 se muestra que la volatilidad relativa α_{M-T} en ausencia de fenol varía solamente 1.08, para el *M* casi puro y 1.54 para el *T* casi puro. En consecuencia, si se utiliza la destilación para separar el *M* del *T* en productos relativamente puros, se requiere gran número de etapas, especialmente en la sección de rectificación. Si se utiliza la destilación extractiva con aproximadamente 50% mol de fenol disolvente en la fase líquida a lo largo de la mayor parte de la columna, en la figura 13-57 se observa que la α_{M-T} se incrementa de 1.69 a 2.14. Para el caso en que una alimentación fresca 50-50 molar de *T* y *M* se destila para obtener 99% de *T* (libre de disolvente), con un 95% de recuperación, la aplicación de las ecuaciones de Fenske (13-37) y (13-40) da $N_m = 28.2$ en ausencia

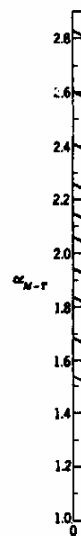


FIG. 13-57 Volatilidad de fenol y $N_m = 11$. reales son $= 3N_m$, si

FIG. 13-58 Volatilidad

ción por extracción y delo seguro para los peración de butadie-

iventes posibles que racción suele ser mu- debido a las restric- ónicas restricciones olvente hierva a un- tes de la alimenta- que el punto de ebu- itos de calor sensible ente grandes. ente es escoger un lave de punto de ebu- para ese compuesto, lvel suficientemente eotrópo de no disol- be Scheibel [Chem.

aplica habitualmente e estructuras diferen- hem. Eng., 41, 631 tes en las volatilida- puntos de ebullición fenol. Hess, Naragon [2 (1952)] investiga- separación de *n*-bu-

Gorto y Eklund [J. n de disolventes para la figura 13-56. η es a dilución infinita en nte de ilustrar el efec- le los dos componen- rra gráficamente en conforme aumenta la vente, aumenta tam- xto al penteno. Si el lidad relativa, se es- as coordenadas de la la curva deseada de

quido para clasificar stoso. El empleo de eficientes de activi- disolvente puede ser ónes común. Al apli- entes de actividad de roximada. nente el efecto de un naria. Las figuras se quido de Drickamer, , 555 (1945)] para el T -fenol (P), a 101.3 para 13-57 se muestra enol varía solamente ro. En consecuencia, en productos relati- as, especialmente en acción extractiva con en la fase líquida a lo ara 13-57 se observa el caso en que una lia para obtener 99% ración, la aplicación $\eta_m = 28.2$ en ausencia

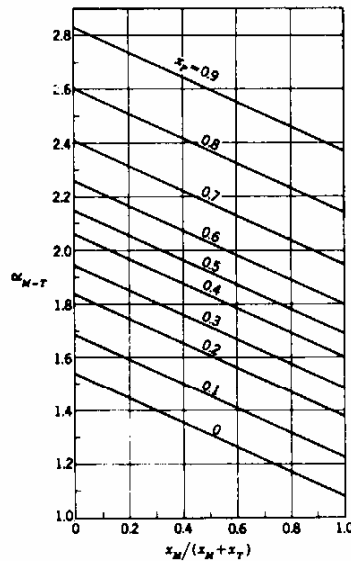


FIG. 13-57 Volatilidad relativa de metilciclohexano en tolueno.

de fenol y $N_m = 11.7$ en presencia de fenol. Si se supone que los platos reales son $\approx 3N_m$, se necesitarían 85 platos en ausencia de fenol contra

35 en presencia de fenol. Según indica la figura 13-58, la volatilidad relativa del fenol con respecto al T es 0.11 en ausencia de M con una concentración de fenol de 50% en la fase líquida. Por consiguiente, la separación del fenol y el tolueno sólo requiere un número pequeño de etapas.

Diseño de columnas de destilación por extracción Los procedimientos básicos de cálculo son los mismos que para la destilación simple y el diseño suele ser más sencillo que para una columna azeotrópica. El punto de introducción del disolvente está siempre a pocos platos de distancia del superior. El flujo del disolvente, la relación de reflujo y la condición térmica de la alimentación se escogen para proporcionar el perfil deseado de concentraciones del disolvente a lo largo de la columna. La concentración deseada de disolvente es la que da una volatilidad relativa satisfactoria de los componentes, pero evita formar dos fases líquidas en cualquier plato y, además, mantiene los requisitos de calor sensible en un nivel razonable. La combinación óptima de variables se debe determinar habitualmente resolviendo varios casos y estudiando la economía de cada uno de ellos. Los casos se calculan mejor por medio de sistemas computarizados que pueden manejar soluciones líquidas no ideales.

Las columnas de destilación por extracción se someten con frecuencia a cálculos abreviados. Si la alimentación que se va a separar se puede representar mediante un sistema binario, se podrá usar el diagrama de McCabe-Thiele con la curva de equilibrio trazada en la concentración deseada (constante) de disolvente. Si se utiliza una alimentación líquida con el cambio resultante en la concentración del disolvente, se necesitarán dos curvas de equilibrio. Las etapas escalonadas en el diagrama de McCabe-Thiele van del rehervidor al punto de introducción del disolvente, por encima del cual cambia con rapidez la concentración de disolvente. El cambio rápido de concentración de disolvente que se suele producir en las primeras etapas por encima del rehervidor se puede pasar por alto, o manejarse esas etapas mediante un cálculo de etapa por etapa. El empleo de los diagramas de McCabe-Thiele lo describieron Atkins y Boyer (*op. cit.*), Smith y Dresser (*op. cit.*), y Chambers (*op. cit.*).

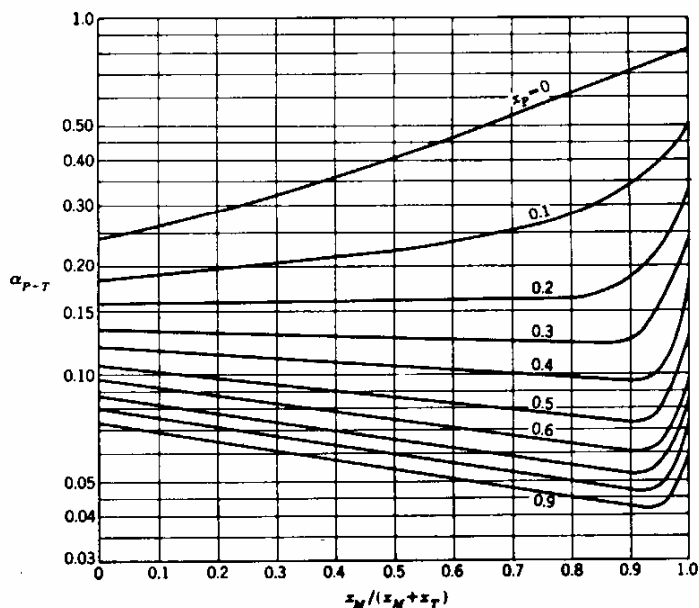


FIG. 13-58 Volatilidad relativa de fenol en tolueno.

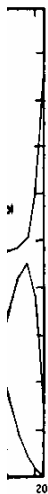
Figura 13-59

el líquido

P
0.0068
0.0068
0.0097
0.0138
0.0200
0.0314
0.0630
0.5506
0.5507
0.5506
0.5504
0.5517
0.5541
0.5525
0.4615
0.4635
0.4673
0.4730
0.4796
0.4858
0.5048
0.6072
0.8478

3 y las etapas 13 y 20, se superior de la columna en el destilado y la magnitud que la veloci-

correción simultánea, sientes de actividad de la



de destilación extrac-

fase líquida. En la tabla 13-18 aparecen los resultados. Las fracciones mol de la fase líquida se graficaron en la figura 13-60, en la que se observa que la fracción mol de fenol disminuye rápidamente, al desplazarse hacia la parte superior, des-

pués de la etapa 6, la fracción mol de *n*-heptano disminuye rápidamente, al desplazarse hacia la parte inferior, después de la etapa 13 y las fracciones mol de fenol y tolueno cambian drásticamente en las dos etapas del fondo.

DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA

INTRODUCCIÓN

Un azeótropo es una mezcla líquida que tiene un máximo o un mínimo en los puntos de ebullición, con relación a los puntos de ebullición de las composiciones de las mezclas a su alrededor. Los puntos de ebullición de los componentes puros presentes en la mezcla deben ser lo suficientemente cercanos para permitir la formación de un azeótropo. Una mezcla cuyos componentes tienen puntos de ebullición cercanos puede formar un azeótropo cuando ocurren pequeñas desviaciones de las soluciones líquidas ideales. Una mezcla con puntos de ebullición distantes de sus componentes puede no formar un azeótropo, aun cuando constituya una mezcla líquida, con características considerablemente no ideales. Los azeótropos se presentan raras veces en las mezclas constituidas por componentes cuyos puntos de ebullición difieren en más de 30°C (54°F).

Un azeótropo es homogéneo sólo si está presente una fase líquida. El punto de ebullición máximo de un azeótropo homogéneo puede presentarse, si las desviaciones de la ley de Raoult, dadas por la ecuación (13-10) son negativas ($\gamma_i^L < 1.0$). Para que un azeótropo presente un punto de ebullición mínimo, es necesario que las desviaciones de la ley de Raoult sean positivas ($\gamma_i^L > 1.0$). Si las desviaciones positivas son lo suficientemente grandes ($\gamma_i^L \gg 1.0$) puede ocurrir la separación de las fases y se formará un azeótropo heterogéneo, con un punto de ebullición mínimo y con una fase vapor en equilibrio con las dos fases líquidas. Los tres tipos de azeótropos son importantes. En algunos libros, las mezclas que no forman azeótropos se llaman zeótropos.

La comprensión de la ocurrencia de azeótropos es importante por dos motivos. En primer lugar, los azeótropos no se pueden separar por destilación simple, en un intervalo particular de presión. Sin embargo, en segundo término, los azeótropos se pueden utilizar para separar mezclas que por lo general, no se separan por destilación simple, o

bien, para incrementar el rendimiento de recuperación de algunos componentes presentes en ciertas mezclas.

PROCESOS DE DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA

La destilación azeotrópica se refiere a aquellos procesos en los que se agrega un componente (llamado solvente o arrastrador) arriba del plato de alimentación principal para formar (o casi formar) un azeótropo con uno o más de los componentes de la alimentación, que posteriormente se remueve, ya sea como destilado o en los fondos, pero por lo general, es el primero. La destilación azeotrópica también puede referirse a un proceso en el que se agrega un solvente para romper un azeótropo que, de otra manera, formarían los componentes de la alimentación. En este caso, el proceso se distingue de la destilación extractiva, porque el solvente aparece en el destilado, del cual debe separarse y recircularse a la parte superior de la columna.

En las figuras 13-61 y 13-62 se muestran los procesos representativos de la destilación azeotrópica. Las diferencias se deben al tipo de azeótropo formado y al método utilizado para recuperar el solvente. En la figura 13-61, una mezcla de ciclohexano [80.8°C (177.4°F)]* y benceno [80.2°C (176.4°F)], que forma un azeótropo homogéneo con un mínimo en el punto de ebullición [77.4°C (171.3°F)] y no se puede separar por destilación simple, se alimenta a una columna de destilación azeotrópica, junto con acetona como solvente, que forma un azeótropo binario homogéneo, con un mínimo en el punto de ebullición [53.1°C (127.6°F)] con la acetona [56.4°C (133.5°F)]. Por consiguiente, casi puro benceno se remueve por los fondos. La mezcla de acetona-ciclohexano, casi un azeótropo se remueve junto con el destilado y se trata con agua en una columna de extracción líquido-líquido, donde el ciclohexano casi puro sale por la parte superior. La

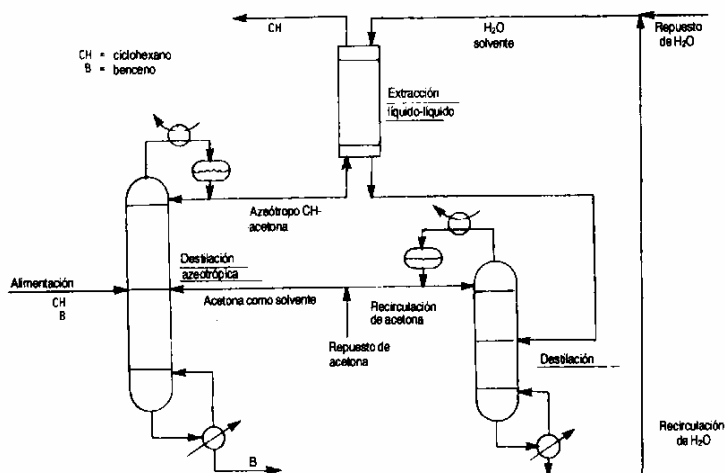


FIG. 13-61 Proceso de destilación azeotrópica para separar ciclohexano del benceno, utilizando acetona como solvente.

* Los grados entre corchetes son puntos de ebullición a 101.3 kPa (1 atm).

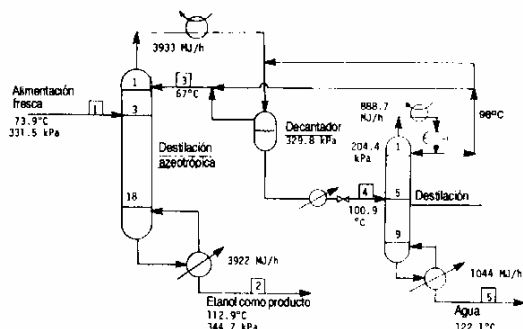


FIG. 13-62 Proceso de destilación azeotrópica, para separar etanol y agua, utilizando pentano como solvente.

TABLA A Balance del material (kg mol)/h

Corriente	1	2	3	4	5
Etanol	32.555	32.555	13.138	2.630	0.000
Agua	6.763	0.001	13.876	7.889	6.762
n-Pentano	0.000	0.000	97.522	0.000	0.000

mezcla de acetona y agua sale por el fondo del extractor y se separa por destilación simple en dos corrientes de solventes que se recirculan. Por lo tanto, este proceso requiere una destilación azeotrópica y dos operaciones adicionales de separación en etapas múltiples.

El alcohol etílico prácticamente puro [78.3°C (172.9°F)] no se puede obtener por destilación simple de las mezclas diluidas con agua [100°C (212°F)], a 101.3 kPa (1 atm), porque se forma un azeótropo homogéneo, con un mínimo en el punto de ebullición [78.15°C (172.7°F)]. Como lo analizó Black [Chem. Eng. Prog., 76(9), (1980)], la separación se puede realizar por destilación simple a baja presión [< 11.5 kPa (1.67 lbf/in²)], destilación por extracción con gasolina o etilen glicol o destilación azeotrópica con *n*-pentano, benceno o éter dietílico. El proceso de destilación azeotrópica con el balance de material relacionado, cuando se usa como solvente *n*-pentano, aparece en la figura 13-62, en la cual las etapas son teóricas y la separación del etanol y agua es casi perfecta, recuperándose el *n*-pentano. En la columna de destilación azeotrópica, el etanol prácticamente puro se extrae de los fondos y por la parte superior sale un azeótropo heterogéneo, con un mínimo en el punto de ebullición que se condensa y decanta, para formar una corriente de reflujo rica en pentano y una corriente de etanol acuoso, que se separa por destilación para producir un producto de fondo que es prácticamente agua pura y un destilado, que se combina con el reflujo del decantador.

AZEOTROPÍA

Clasificación general de los azeótropos A pesar de que en 1802, Dalton [Mem. Manchester Philos. Soc., 5, 585 (1802); Ann. Philos., 9, 186 (1817)] realizó las primeras observaciones, sobre la apariencia de una presión mínima de vapor en las mezclas binarias, el término "azeótropo" no se introdujo sino hasta 1911, por Wade y Merriman [J. Chem. Soc. Trans., 99, 997 (1911)]. El azeótropo, del griego "hervir sin cambio", significa literalmente que el vapor que hierve de un líquido tiene la misma composición que éste.

Para un azeótropo binario, con $x_1 = y_1$ y $x_2 = y_2$, las expresiones para los coeficientes de actividad γ_1^L y γ_2^L , en el caso de una fase vapor ideal tienen una forma simple, es decir,

$$\gamma_1^L = P/P_1^{\text{sat}} \quad (13-113)$$

$$\gamma_2^L = P/P_2^{\text{sat}} \quad (13-114)$$

y la volatilidad relativa α_{12} es igual a uno. Para un sistema binario que muestra azeotropía, es necesario partir de la condición ideal, que establece que la razón de los coeficientes de actividad γ_1^L/γ_2^L se puede, para ciertos valores de P y x_2 , igualmente al valor de $P_1^{\text{sat}}/P_2^{\text{sat}}$.

Las condiciones para un azeótropo pueden satisfacerse, para algunos sistemas, con todos los valores de la temperatura (hasta el estado crítico) en tanto que para otros, sólo se satisfacen en cierto intervalo de temperatura. Con base en Lecat [Ann. Soc. Sci. Bruxelles, 49B, 274 (1929)] se puede llamar al primer caso azeotropía absoluta y al segundo, azeotropía limitada. Los sistemas azeotrópicos pueden clasificarse con relación al carácter del azeótropo (punto de ebullición máximo o mínimo), al número de componentes en el sistema y si se forman una o más fases líquidas.

En línea con las desviaciones de la ley de Raoult, Lecat [Comptes Rendus, 183, 880 (1926)] propuso dividir los azeótropos en 1) azeótropos positivos, caracterizados por un punto de ebullición mínimo, a presión constante, es decir, un máximo en la presión de vapor total, a temperatura constante y 2) azeótropos negativos, que tienen un punto de ebullición máximo y una presión total de vapor mínima. Para los azeótropos positivos, cuando $P > P_1^{\text{sat}}$, los coeficientes de actividad de los componentes es mayor que 1.0, en tanto que para los azeótropos negativos ($P < P_1^{\text{sat}}$), dichos coeficientes son menores que 1.0.

El término azeótropo no indica si se forman una, dos o más fases líquidas. Para dejar esto perfectamente claro, se introdujeron los términos "homoeazeótropo" y "heteroeazeótropo". Con objeto de indicar que se forma un azeótropo de dos fases (hetero-), Swietoslawski [Azeotropy and Polyazeotropy, Pergamon, Oxford, London, 1963] propuso agregar el signo ---. Por ejemplo, los símbolos (B, E, W ---) designan un heteroeazeótropo cuyos componentes son B, E, y W (benceno, etanol, agua). Para un sistema que forma tres fases líquidas a la temperatura de ebullición del azeótropo, una proposición lógica sería agregar el signo ---. Este caso se ejemplifica mediante una serie de azeótropos ternarios del nitrometano, N, con el agua, W, y las *n*-parafinas, H, que varían desde el heptano hasta el dodecano [Malesinski, Bull. Acad. Pol. Sci. Chim., 11, 475 (1963)]. Dichos azeótropos se designan por los símbolos (N, W, H, ---).

Los datos característicos del equilibrio vapor-líquido, para sistemas azeotrópicos binarios se analizaron con anterioridad y están representados en las figuras 13-10 a 13-13. En las tablas 13-19 y 13-20 aparecen las listas de mezclas binarias con puntos de ebullición máximos y mínimos, básicamente para una presión de 101.3 kPa (760 torr). Cuando se forman azeótropos heterogéneos, las composiciones dadas son para la fase vapor y para la composición general de las dos fases líquidas en equilibrio.

La temperatura y presión azeotrópica se pueden cambiar, al variar la presión del sistema. En la figura 13-63 aparecen graficados los datos para el sistema etanol-agua [Kleinert, Angew. Chem., 46, 18 (1933)] y para el sistema etanol-benceno [Zawiska, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 9, 141 (1961)]. Para el primer sistema, la composición azeotrópica está confinada a un intervalo estrecho, y a una presión inferior a 9.2 kPa (70 torr) no se forma el azeótropo. Para el segundo sistema, los azeótropos se forman en un intervalo amplio de composiciones. Los azeótropos de multicomponentes pueden ser considerablemente más complejos. En la tabla 13-21 aparecen los datos para varias mezclas azeotrópicas ternarias. La superficie de presión total y las superficies de temperaturas para la fase líquida y la de vapor en sistemas multicomponentes muestran con frecuencia puntos máximos o mínimos, análogos a los que se encuentran en sistemas binarios. En el punto superior y el inferior, las superficies de temperaturas de vapor y líquido son tangentes y en el punto de tangencia las dos fases tendrán una composición idéntica. Esos azeótropos multicomponentes presentan el

TABLA 13-19 N

A
Agua
Tetracloruro de carb
Disulfuro de carbon
Cloroformo
Alcohol <i>n</i> -butílico
Alcohol isobutílico
Alcohol <i>n</i> -amílico
Alcohol isoamílico
Nitrobenceno
Fenol

TABLA 13-19 Mezclas azeotrópicas binarias de punto mínimo de ebullición*

		Presión, 760 mm de Hg					
Sistema		Mol % A	Temp., °C	Sistema		Mol % A	Temp., °C
A	B			A	B		
Agua	Etanol	10.57	78.15	Alcohol etílico	<i>n</i> -hexano	33.2	58.68
	Alcohol alílico	54.50	88.20		Tolueno	81	76.65
	Acido propiónico	94.70	99.98		<i>n</i> -heptano	67	72
	Alcohol <i>n</i> -propílico	56.83	87.72	Alcohol alílico	Benceno	22.2	76.75
	Alcohol isopropílico	31.46	80.37		Ciclohexano	26.6	74
	Metiletil cetona	33.00	73.45		<i>n</i> -hexano	6.5	65.5
	Acido isobutírico	94.50	99.30		Tolueno	61.5	92.4
	Acetato de etilo (fase 2)	24.00	70.40	Acetona	Acetato de metilo	61	56.1
	Eter etílico (fase 2)	5.00	34.15		Cloruro isobutílico	81	55.8
	Alcohol <i>n</i> -butílico (fase 2)	75.0	92.25		Diethylamina	43.5	51.5
	Alcohol isobutílico	67.14	89.92	Alcohol <i>n</i> -propílico	Propionato etílico	64	93.4
	Alcohol <i>sec</i> -butílico	66.00	88.50		Benceno	20.9	77.12
	Alcohol <i>ter</i> -butílico	35.41	79.91		<i>n</i> -hexano	6	65.65
	Alcohol isoamílico (fase 2)	82.79	95.15		Tolueno	60	92.6
	Alcohol <i>ter</i> -amílico (fase 2)	65.00	87.00				
Tetracloruro de carbono	Benceno (fase 2)	29.60	69.25	Alcohol isopropílico	Acetato etílico	30.5	74.8
	Tolueno (fase 2)	55.6	84.10		Benceno	39.3	71.92
					<i>n</i> -hexano	29	61
					Tolueno	77	80.6
Disulfuro de carbono	Metanol	44.5	55.70	Tetracloroetileno	Etanol	6	77.95
	Etanol	61.3	64.95		Alcohol alílico	27	94.0
	Alcohol alílico	73.0	72.32		Acido propiónico	81	118.95
	Alcohol <i>n</i> -propílico	75.0	72.80		Alcohol <i>n</i> -propílico	24	94
	Acetato de etilo	43.0	74.75		Alcohol isopropílico	8	81.7
Cloroformo	Metanol	65	53.5		Alcohol <i>n</i> -butílico	47	110
	Etanol	84	59.3		Alcohol isobutílico	40	103.05
	Alcohol isopropílico	92	60.8	Tricloroetileno	Alcohol alílico	70	80.95
Alcohol <i>n</i> -butílico	Ciclohexano	11	79.8		Alcohol <i>n</i> -propílico	69	81.75
	Tolueno	37	105.5		Alcohol isopropílico	54	74
					Alcohol isobutílico	86	85.4
Alcohol isobutílico	Bromuro isoamílico	60.0	103.80		Alcohol <i>ter</i> -butílico	74	75
	Benceno	10.0	79.84	Dicloroetileno	Alcohol <i>ter</i> -amílico	83	84
	Tolueno	50.0	101.15		Alcohol alílico	76	79.6
	Pineno (α)	96.5	107.90				
Alcohol <i>n</i> -amílico	Acetato isoamílico	96.4	131.3	Hidrato de cloral	Ciclohexano	13	76
	Propionato isobutílico	85	130.5				
				Bromuro de etileno	Acido acético	20.7	114.35
Alcohol isoamílico	Clorobenceno	42	124.3		Acido propiónico	65	127.75
	<i>o</i> -xileno	64	128		Alcohol isobutílico	22	106.2
	<i>m</i> -xileno	58	127	Metanol	Alcohol isoamílico	52	123.2
	<i>p</i> -xileno	56	126.8		Etil benceno	83.5	131.1
Nitrobenceno	Alcohol bencílico	39	204.3		Tricloroetano	70	60.2
	Borneol	60	207.75		Acetonitrilo	84.5	63.45
	Mentol	60	207.9		Dicloruro de etileno	62	59.5
Fenol					1,1-dicloroetano	28.5	49.05
	<i>p</i> -bromotolueno	58	176.2		Bromuro de etilo	14	34.95
	Carveno	49.5	169.0		Eter clorometilmetílico	57.5	56
	α -pineno	25	152.75		Yoduro de etilo	52.5	54.7
					Acetona	20	55.7

(13-113)

(13-114)

un sistema binario que
ción ideal, que esta-
ad γ_1/γ_2 se puede,
de P_1^{sat}/P_2^{sat} .
isfacerse, para algu-
tura (hasta el estado
n cierto intervalo de
Bruxelles, 49B, 274
absoluta y al segun-
s pueden clasificarse
bullición máximo o
ia y si se forman una

ult, Lecat [Comptes
tropos en 1) azeotro-
lición mínimo, a pre-
de vapor total, a tem-
e tienen un punto de
línima. Para los azeó-
s de actividad de los
los azeótropos nega-
que 1.0.
na, dos o más fases
introdujeron los tér-
on objeto de indicar
ro-). Swietoslawski
ord, London, 1963)
mbolos (B, E, W ---)
son B, E, y W (ben-
son fases líquidas a la
posición lógica sería
te una serie de azeó-
W, y las *n*-parafinas,
b [Malesinski, Bull.
eótropos se designan

lquido, para sistemas
idad y están repre-
s 13-19 y 13-20 apa-
ebullición máximos
01.3 kPa (760 torr).
omposiciones dadas
eral de las dos fases

en cambiar, al variar
graficados los datos
em., 46, 18 (1933)) y
ad. Pol. Sci. Ser. Sci.
omposición azeotró-
pa presión inferior a
segundo sistema, los
composiciones. Los
siderablemente más
para varias mezclas
otal y las superficies
en sistemas multi-
máximos o mínimos.
rios. En el punto su-
es de vapor y líquido
estendrán una comen-
tes presentan el

TABLA 13-19 Mezclas azeotrópicas binarias de punto mínimo de ebullición* (Continuación)

Sistema		Presión, 760 mm de Hg		Sistema		Presión, 760 mm de Hg	
A	B	Mol % A	Temp., °C	A	B	Mol % A	Temp., °C
Anilina	Carbano	48	171.35	Formato de etilo		30.5	50.95
Alcohol bencílico	Guayacol			Acetato de metilo		35	54.0
	Nefaleno	38	204.4	Bromuro <i>n</i> -propílico		49	54.1
		64	204.3	Yoduro <i>n</i> -propílico		88	63.5
Acido acético	Clorobenceno			Metilal		34.5	41.82
	Benceno	72.5	114.65	Borato trimetilico		87	59
	Tolueno	2.5	80.05	Acetato etílico		91.7	62.3
	<i>m</i> -xileno	62.7	105.4	<i>n</i> -pentano		13	31
		40	115.38	Isopentano		9	24.5
Alcohol etílico	Metiletil cetona			Benceno		61.4	53.84
	Acetato etílico	45	74.8	Ciclohexano		63.0	55.9
	Propionato de metilo	46	71.8	Ciclohexano		61.0	54.2
	Formiato	67.5	73.2	<i>n</i> -hexano		51	50.6
	<i>n</i> -propílico	72	73.5	<i>n</i> -heptano		83	60.5
	Benceno	44.8	68.24	<i>d</i> -pineno		98.5	64.5
	Ciclohexano	44.5	64.9				

*Compendiado de *International Critical Tables*, McGraw-Hill.NOTA: Para convertir grados Celsius a grados Fahrenheit, $^{\circ}\text{F} = 1.8\ ^{\circ}\text{C} + 32$.

TABLA 13-20 Mezclas azeotrópicas binarias de punto máximo de ebullición*

A	B	% mol de A	Temp., °C	Presión, mm
Agua	Acido fluorhídrico	65.4	120	760
	Acido clorhídrico	88.9	110	
	Acido perclórico	32.0	203	
	Acido bromhídrico	83.1	126	
	Acido yodhídrico	84.3	127	
	Acido nítrico	62.2	120.5	735
	Acido fórmico	43.3	107.1	760
Cloroformo	Acetona	65.5	64.5	760
Acido fórmico	Dietilcetona	48	105.4	
	Metilpropilcetona	47	105.3	
Fenol	Ciclohexano	90	182.45	
	Benzaldehído	54	185.6	
	Alcohol bencílico	8	206.0	
<i>o</i> -cresol	Acetofenona	24	203.7	
	Acetato de fenilo	42.5	198.6	
	Metilhexilcetona	97	191.5	
	Butirato isoamílico	80	192.0	
<i>m</i> -cresol	Acetofenona	54	209.0	
	Lactato-isoamílico	60	207.6	
<i>p</i> -cresol	Alcohol bencílico	38	207.0	
	Acetofenona	52	208.45	
	Alcanfor	38	213.15	

* De *International Critical Tables*, McGraw-Hill.NOTA: Para convertir grados Celsius a grados Fahrenheit, $^{\circ}\text{F} = 1.8\ ^{\circ}\text{C} + 32$.

mismo obstáculo para la separación completa que los azeótropos en sistemas binarios.

Los contornos de las superficies de temperatura y presión multicomponentes se pueden explorar numéricamente, si se dispone de correlaciones para los coeficientes de actividad como funciones de la temperatura y la composición. La representación gráfica es posible para sistemas ternarios, como el que se muestra en la figura 13-64, para el sistema metiletilcetona (MEK)-*n*-heptano-tolueno, en donde las líneas oscuras representan isoterms sobre la superficie de temperatura del líquido. Se muestran dos isoterms de vapor (líneas de guiones) y "líneas de enlace" que conectan composiciones de vapor y líquido en equilibrio, como flechas. Estas últimas apuntan "hacia abajo" y muestran la dirección que tomaría en ese punto una *trayectoria de destilación*. Cada flecha representa la separación que se lograría en una etapa de equilibrio.

El punto más bajo de temperatura sobre la superficie líquida a 101.3 kPa (1 atm) que se muestra en la figura 13-64 está en el azeótropo binario de MEK-heptano. No aparecen máximos ni mínimos dentro del triángulo; *o sea*, no existen azeótropos ternarios. Como se muestra en la figura 13-65, la trayectoria de destilación de reflujo total resultante de una destilación por lotes de una alimentación cuya composición cae dentro del diagrama, producirá ese azeótropo binario como producto del domo. La línea de guiones que conecta al azeótropo con los puntos 1 y 2 es la línea de balance de materiales. El punto 1 es la carga original de la olla del alambique y, conforme se retira el producto del domo, la composición del alambique se acerca al punto 2. Las cadenas de flechas representan trayectorias de destilación de reflujo total para las dos composiciones diferentes de la olla. Las flechas parecen estar conectadas porque las corrientes de vapor y líquido que pasan en reflujo total tienen la misma composición. En realidad, cada flecha se encuentra en un plano isotérmico distinto. Las columnas de destilación continua muestran trayectorias similares. Por ejemplo, el punto 1 podría ser la composición de la alimentación fresca y el 2 la composición del producto del fondo. Esos dos puntos se deben encontrar sobre una línea recta de balance de materiales a través del producto del domo. Entonces, las flechas en la trayectoria de destilación B representarán las etapas de equilibrio en la columna.

Cuando están presentes tres o más componentes, pueden existir otros tipos de azeótropos. A pesar de que a fines del siglo XIX, Ostwald predijo un azeótropo ternario de silla, el primer azeótropo de este tipo

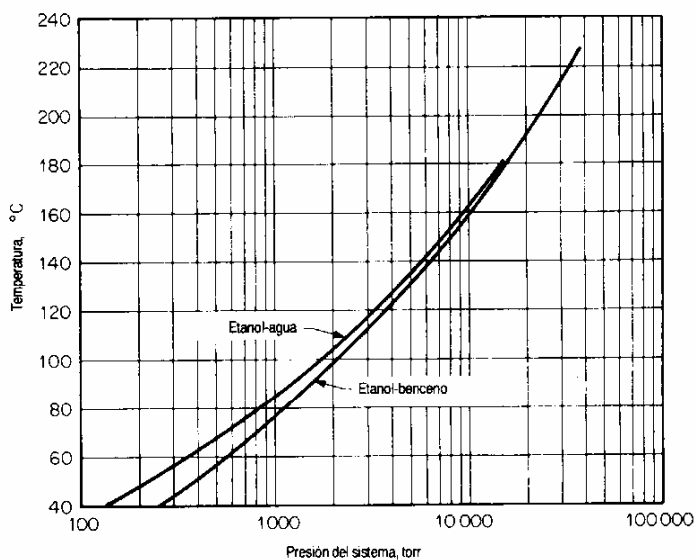
Mol % A	Temp., °C
30.5	50.95
35	54.0
49	54.1
88	63.5
34.5	41.82
87	59
91.7	62.3
13	31
9	24.5
61.4	53.84
63.0	55.9
61.0	54.2
51	50.6
83	60.5
98.5	64.5

se los azeótropos en

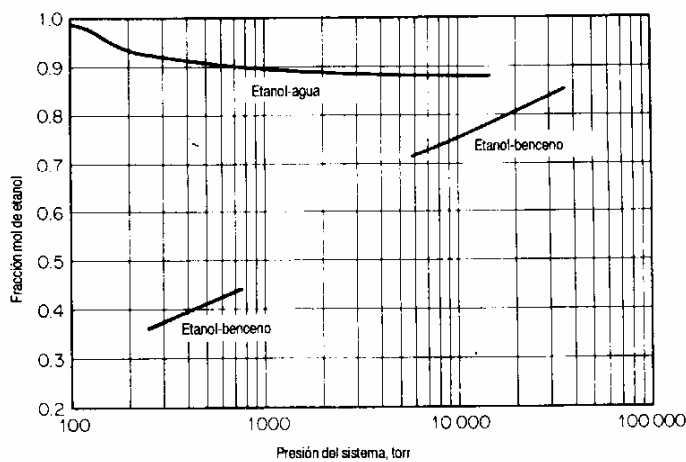
y presión multicom-
pone dispone de correla-
ciones de la tempe-
ratura es posible para
figura 13-64, para el
no, en donde las lí-
neas de temperatura
líneas de guiones) y
le vapor y líquido en
tación abajo" y mues-
trayectoria de destila-
lograría en una etapa

fracción líquida a 101.3
k en el azeótropo bi-
mínimos dentro del
Como se muestra en
flujo total resultante
ya composición cae
ario como producto
tropo con los puntos
1 es la carga original
roducto del domo, la
Las cadenas de fle-
jujo total para las dos
parecen estar conec-
pasan en reflujo total
echa se encuentra en
destilación continua
punto 1 podría ser la
composición del pro-
tratar sobre una línea
to del domo. Enton-
representarán las eta-

ntes, pueden existir
siglo XIX, Ostwald
zeótropo de este tipo



(a)

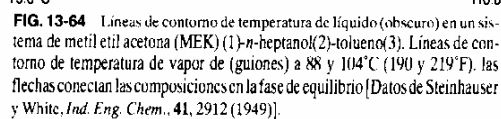


(b)

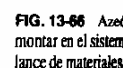
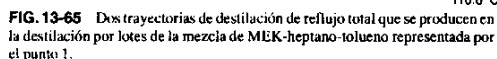
FIG. 13-63 Efecto de la presión sobre la formación del azeótropo, para los sistemas etanol-agua y etanol-benceno. a) Efecto sobre la temperatura azeotrópica. b) Efecto sobre la composición azeotrópica.

* De *International Critical Tables*, McGraw-Hill.
NOTA: Para convertir grados Celsius a grados Fahrenheit, $^{\circ}\text{F} = 1.8^{\circ}\text{C} + 32$.

Como se muestra en la figura 13-66 el azeótropo binario de ebullición máxima de cloroformo-acetona a 64.5°C (148.1°F) está flanqueado por los otros dos azeótropos binarios (ebullición mínima) a 53.5 y 54.6°C (128.3°F y 130.3°F). El resultado es un reborde en la superficie de temperatura de líquido que va del azeótropo de cloroformo-acetona a la esquina del metanol. Hay una depresión en ese reborde que produce un azeótropo ternario de punto de silla de montar. Las líneas de guiones representan líneas de balance de materiales para destilaciones por lotes realizadas por Ewell y Welch (*op. cit.*) para explorar el diagrama. Las flechas en los extremos de las líneas de guiones indican la dirección en que se desplazan las composiciones de la olla del alambique desde las alimentaciones originales (representadas por los pequeños



Un reborde en la superficie de temperatura de líquido impide que una trayectoria de destilación conecte dos puntos en lados opuestos del



El primer invest
comunes de la azee
Chem. News, 81, 1
de los cuales, 45 so
recen en la tesis do
años después. Leca

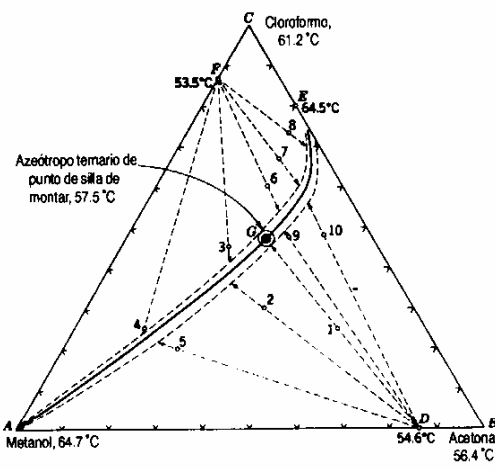
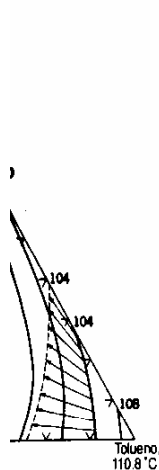


FIG. 13-66 Azeótropos binarios y un azeótropo ternario de punto de silla de montar en el sistema de acetona-clorofórmio-metanol. Se muestran líneas de balance de materiales para 10 alimentaciones diferentes.

reborde, porque el perfil de temperaturas en una columna de destilación no puede tener un punto máximo o mínimo entre las dos etapas extremas.

Doherty y Perkins [Chem. Eng. Sci., 34, 1401 (1979)] llaman a los diagramas triangulares, que muestran el lugar geométrico de la composición de la fase líquida cuando varía con el tiempo, diagramas de las curvas de los residuos ternarios. Doherty y Calderola ("The Sequencing of Towers for Homogeneous and Extractive Distillations", artículo presentado en el AIChE Anaheim annual meeting, Nov. 14-19, 1982) muestran, en forma cuantitativa, un gran número de tipos diferentes de dichos diagramas y también hacen mención de los procedimientos para determinar cuantitativamente los diagramas para casos específicos.

En general, los azeótropos ternarios de silla se clasifican de acuerdo con el número de sistemas binarios negativos y se dividen en bipositivos-negativos y binegativos-positivos. Todos los tipos posibles de azeótropos ternarios bipositivos-negativos han sido descubiertos, como lo analiza Kurtyka [Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 9, 741 (1961)].

Los azeótropos ternarios bipositivos-negativos se pueden designar con los símbolos $[-A, B(+), H]$, donde A, B y H son los componentes que forman estos azeótropos. Para los azeótropos ternarios binegativos-positivos, con B, E y C como componentes, los símbolos son $[(+), B, E(-), C]$; dos azeótropos binarios negativos $[-C, B]$ y $[-C, E]$ ocurren en el sistema. Este tipo de azeótropo ternario de silla es un fenómeno bastante raro.

Aspectos comunes del fenómeno de azeotropía Los azeótropos se presentan en los sistemas orgánicos e inorgánicos, aunque la mayor parte de los azeótropos conocidos están formados por compuestos orgánicos, porque un gran número de dichos compuestos hierven sin descomponerse, en los intervalos fácilmente accesibles de temperatura y presión. En las dos últimas décadas del siglo XIX, se creía que la presencia de una presión de vapor total y de una temperatura de ebullición extremas era un fenómeno extraño. Este punto de vista ha permanecido, en determinados círculos, hasta hoy en día, a pesar de la evidencia convincente de que el fenómeno de azeotropía es definitivamente un fenómeno común.

El primer investigador que suministró evidencia sobre los aspectos comunes de la azeotropía fue Ryland [Am. Chem. J., 22, 384 (1899); Chem. News, 81, 15, 42, 50 (1900)]. Su trabajo describe 80 sistemas, de los cuales, 45 son azeotrópicos. Ochenta azeótropos adicionales aparecen en la tesis doctoral de Lecat, descubiertos entre 1908 y 1909. Diez años después, Lecat (L'azeotropisme, Lamartin, Brussels, 1918) hizo una

lista de 1 000 azeótropos más, entre los cuales hay varios heteroazeótropos binarios y ternarios.

En 1949, Lecat (Tables azeotropiques, vol. 1, author, Brussels, 1949) publica los datos de 13 290 sistemas binarios, de los cuales, 6 287, o sea 47%, forman azeótropos.

En 1973, Horsley (Azeotropic Data-III, American Chemical Society, Washington, 1973) informó sobre la existencia de 7 945 azeótropos binarios, 371 ternarios, 9 cuaternarios y 1 quinario. Horsley descubrió que 119 azeótropos binarios, incluyendo 32 negativos, ocurren en sistemas compuestos, ya sea por dos compuestos inorgánicos o un compuesto inorgánico y el otro orgánico; 665 sistemas azeotrópicos binarios contienen agua como uno de sus componentes. Los azeótropos ternarios de silla (positivos-negativos) se presentan en 40 sistemas y 267 sistemas azeotrópicos ternarios contienen agua como uno de sus componentes. También existen 4 azeótropos ternarios negativos. Los sistemas cuaternarios forman 8 azeótropos positivos y uno positivo-negativo.

Desde principios de la década de los setenta, los estudios experimentales de los equilibrios vapor-líquido se han incrementado rápidamente, la mayor parte a temperatura constante, con el objeto de correlacionar y predecir los parámetros de equilibrio. Desafortunadamente, un gran número de investigadores no ha informado si se forma un azeótropo en un sistema particular. De los experimentos existentes, se puede concluir que la frecuencia de la azeotropía disminuye, a medida que se incrementa el número de componentes del sistema y que son raros los azeótropos a partir de multicomponentes. Sin embargo, este punto de vista puede no justificarse. A pesar de que la formación de azeótropos a partir de multicomponentes es compleja, como lo analizó Malesinski (Azeotropy and Other Theoretical problems of Vapor-Liquid Equilibrium, Wiley-Interscience, New York, 1955) no es difícil que se realice en la práctica.

Intervalo azeotrópico El concepto de relacionar una cierta "capacidad azeotrópica" con el carácter químico de una sustancia fue evidente, desde las primeras obras de Lecat (op. cit., 1918) en las que, el autor acomodó los datos experimentales sobre los azeótropos de acuerdo con el carácter químico de los componentes. La característica más importante, según lo definió Swietoslawski [Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. A, 19, 19 (1950); Przem. Chem., 7, 363 (1951)] es el intervalo azeotrópico. Existe también otro término íntimamente relacionado, que se conoce como el "efecto azeotrópico relativo" [Skolnik, Ind. Eng. Chem., 40, 442 (1948)], pero su uso es limitado.

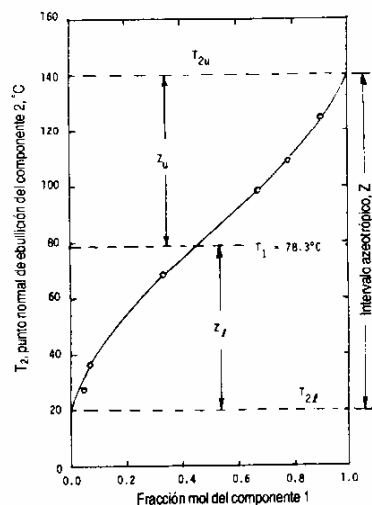


FIG. 13-67 Intervalos azeotrópicos para el etanol en parafinas, a 101.3 kPa (760 torr).

do (oscuro) en un sistema (3). Líneas de composición (190 y 219°F), las 3) [Datos de Steinhauser]

produjo inicialmente como producto de la olla del alambique de destilación (que a derecha, de la línea imposición de la olla plaza "ladera abajo" no se separa del azeótropo alambique se desecta del domo, hasta

líquido impide que en lados opuestos del

Tolueno, 110.8°C
tal que se producen en tolueno representada por

El intervalo azeotrópico Z para un componente 1 que forma una serie de azeótropos con los componentes Z_i , pertenecientes a una serie de homólogos está determinado por la estimación de dos azeótropos tangentes que ocurren en $x_1 = 0$ y $x_1 = 1.0$ como se muestra en la figura 13-67. En este caso, los datos a 101.3 kPa (760 torr) de presión, para el sistema etanol y las parafinas normales y ramificadas se graficaron para la temperatura normal de ebullición de las parafinas y la fracción mol de etanol en el azeótropo formado con la parafina. En este sistema se forman azeótropos positivos, cuyos puntos de ebullición son inferiores a las temperaturas de ebullición de los dos componentes del sistema binario. El punto de ebullición del etanol T_1 es 78.3°C (172.9°F). La temperatura de ebullición T_{2u} del miembro con el punto de ebullición más elevado de la serie homóloga de parafinas que forma un azeótropo con el etanol es aproximadamente 140°C (284°F). Este azeótropo tangente entra en ebullición a T_1 , con una composición $x_1 = 1.0$. El punto de ebullición estimado T_{2i} del miembro con la temperatura de ebullición más baja, de la serie que forma un azeótropo es aproximadamente 20°C (68°F). Este azeótropo tangente entrará en ebullición a dicha temperatura (20°C) si tiene una composición $x_1 = 0.0$.

El rango o intervalo azeotrópico se define como $Z = T_{2u} - T_{2i}$, y consta de dos partes: 1) la parte superior, $Z_u = T_{2u} - T_1$, y 2) la parte inferior $Z_i = T_1 - T_{2i}$, de tal manera que $Z = Z_u + Z_i$. En la figura 13-67, $Z_u = 61.7^\circ\text{C}$ (143.1°F), $Z_i = 58.3^\circ\text{C}$ (136.9°F) y $Z = 120^\circ\text{C}$ (248°F).

Con respecto a los valores de Z_u y Z_i se han observado tres casos:

$Z_u = Z_i$, intervalo azeotrópico simétrico

$Z_u > Z_i$, intervalo azeotrópico de asimetría superior

$Z_u < Z_i$, intervalo azeotrópico de asimetría inferior

El intervalo azeotrópico de asimetría inferior no es común y está representado por el intervalo azeotrópico del naftaleno con respecto a los hidrocarburos aromáticos presentes en el petróleo [$Z_u \sim 20^\circ\text{C}$ (68°F) y $Z_u \sim 12^\circ\text{C}$ (53.6°F)]. El intervalo azeotrópico de asimetría superior es más común y a menudo, está relacionado con el incremento de solubilidad de una sustancia común en los homólogos con puntos de ebullición más elevados [por ejemplo, el ácido acético con los parafinas; $Z_u \sim 57^\circ\text{C}$ (135°F) y $Z_u \sim 77^\circ\text{C}$ (171°F)]. Los intervalos azeotrópicos pequeños son, en su mayor parte, simétricos o muestran ligeras desviaciones de la simetría. De la definición de Z , tanto mayor es su valor, tanto más amplia es la diferencia en las temperaturas de ebullición de los azeótropos, que pertenecen a una serie homóloga. En consecuencia, el anterior es un factor favorable para la separación de los azeótropos con grandes valores de Z .

Malesinski [Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. III, 3, 601 (1956)] desarrolló las ecuaciones para predecir el intervalo azeotrópico, al suponer una solución simplificada binaria y regular que es equivalente a la aplicación de la ecuación de van Laar (tabla 13-3), con $A_{12} = A_{21} = \text{constante}$ de la solución regular. En este caso, las porciones superior e inferior del intervalo azeotrópico las dan las relaciones

$$Z_u = (\delta_2/x_1^2) = (A_{12}/\Delta S_2^0) \quad (13-115)$$

$$Z_i = (\delta_1/x_2^2) = (A_{12}/\Delta S_1^0) \quad (13-116)$$

donde x_1 y x_2 representan las fracciones mol de los componentes 1 y 2, respectivamente, en el azeótropo, ΔS_1^0 y ΔS_2^0 son las entropías molares de evaporación, A_{12} es la constante de la solución regular y δ_1 y δ_2 son las desviaciones de las temperaturas azeotrópicas. Para azeótropos positivos $\delta_1 = T_1 - T^{Az}$ y $\delta_2 = T_2 - T^{Az}$. Para azeótropos negativos $\delta_1 = T^{Az} - T_1$ y $\delta_2 = T^{Az} - T_2$, donde T_1 y T_2 representan las temperaturas de ebullición de los componentes puros y T^{Az} es la temperatura de ebullición del azeótropo.

Por lo general, las grandes diferencias en las entropías de evaporación de los componentes dan por resultado una asimetría considerable del intervalo azeotrópico. En el caso de que las entropías de evaporación sean iguales, el intervalo azeotrópico es simétrico ($Z_u = Z_i = Z_{12}$), el cual, se puede calcular de

$$(\delta_1^0 + \delta_2^0) = Z_{12} = 0.5Z \quad (13-117)$$

donde Z_{12} es la mitad del valor del intervalo azeotrópico simétrico Z .

Con la ecuación (13-117), que también es válida para presiones elevadas (Zawiska, *op. cit.*) se puede estimar Z , para un sistema azeotrópico binario, a partir de la temperatura azeotrópica de uno de sus miembros de la serie homóloga y los puntos de ebullición de sus dos componentes. Por convención, los valores de Z son positivos, para los sistemas azeotrópicos positivos y negativos para los sistemas azeotrópicos negativos.

El intervalo azeotrópico del agente A, con respecto a la serie de homólogos H, sus isómeros y las sustancias íntimamente relacionadas pueden también determinarse por los métodos ebuliométrico y los de destilación (Swietoslawski, *op. cit.*, 1963). Además, dicho intervalo se puede evaluar, a partir de los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita, para el agente y los representantes de una serie dada [Kurtyka y Trabczynski, *Roczn. Chem.*, 32, 623 (1958)]. El valor del intervalo azeotrópico evaluado mediante este último método depende de la precisión de la extrapolación gráfica de la curva del $\ln$ y contra la concentración al infinito. Cuando esta curva es pendiente en las cercanías de la concentración límite, su extrapolación puede dar por resultado errores considerables y esto se reflejará en los valores del intervalo azeotrópico.

Es de esperarse que los valores del intervalo azeotrópico de un agente que forma azeótropos binarios positivos o negativos, con diferentes series de homólogos, varíe extensamente y que los isómeros que pertenecen a la misma serie de homólogos forman azeótropos binarios entre sí. Sin embargo, este punto de vista no se justifica ya que se han descubierto azeótropos en tales sistemas, como por ejemplo, 2,2,3-trimetil butano-2,4-dimetil propano [Callingaert y Wojciechowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 5310 (1950)]. Este azeótropo se presenta a presión reducida, en tanto que el sistema binario agua-óxido de deuterio muestra un azeótropo a presión elevada. En el sistema 3-picolina-2,6-lutidina se presenta un azeótropo a presión atmosférica.

Algunos agentes se caracterizan por valores pequeños y otros por valores grandes de los intervalos azeotrópicos. Los alcoholes son agentes característicos que forman un gran número de azeótropos, con una gran variedad de sustancias. Al incrementarse el peso molecular, disminuye el intervalo azeotrópico. El glicol pertenece a una serie de agentes azeotrópicos poderosos. Los fenoles y los ácidos orgánicos con bajo peso molecular tienen propiedades similares y sus intervalos azeotrópicos también disminuyen con un incremento en el número de grupos metilo de la molécula. Los fenoles forman azeótropos incluso con algunos hidrocarburos aromáticos. Sin embargo, sus intervalos azeotrópicos disminuyen rápidamente, al incrementarse los grupos metilo tanto en los fenoles como en los hidrocarburos aromáticos.

Las aminas aromáticas y hasta cierto punto, la piridina y la quinolina tienen intervalos azeotrópicos relativamente pequeños, que disminuyen con el incremento de los grupos metilo, que sustituyen a los átomos de hidrógeno presentes en la molécula.

Los intervalos azeotrópicos de las parafinas en relación con las olefinas presentan un caso interesante, porque son muy pequeños (del orden de unos cuantos grados centígrados) y sufren una disminución violenta, con un incremento en el peso molecular del hidrocarburo. Sin embargo, el conocimiento actual en este campo es insuficiente para saber si las mezclas de parafinas y olefinas con un alto peso molecular pueden formar azeótropos.

Sin el concepto del intervalo azeotrópico no se podrían formular algunas condiciones generales sobre la formación de los azeótropos. Además, no sería posible analizar los procesos que tienen lugar en el transcurso de la destilación fraccionada de los aceites a base de carbón y alquitrán y de otras materias primas de origen orgánico (Swietoslawski, *op. cit.*, 1963; *Physikalische Chemie des Steinkohlenteers*, N. J. Hoffman-Verlag, Cologne, 1959). Por otra parte, como se analizó con anterioridad, los intervalos azeotrópicos forman parte de las ecuaciones para estimar la temperatura de ebullición y la composición de los homoeazeótropos ternarios. Se ha descubierto que estas ecuaciones son útiles para predecir la existencia de un gran número de azeótropos ternarios (Z. M. Kurtyka, datos no publicados).

Predicción de la composición de un 1) las correlaciones como a los heta de la solución regul relaciones para los Lecat (*op. cit.*, 1) de un azeótropo bi entre los puntos de serie de potencia sistemas formados rie de homólogos:

donde w_1 represent azeótropo, es la dición de sus compos determinada susta (*Azéotropisme et d nard*, vol 1, Masson relación entre A y l ebullición de los c el azeótropo, en t

δ

La existencia de n para una serie de s (*Chemical Thermody 1954*). Horsley (*op sistemas, basadas*

Otras ecuacione sido desarrolladas (1941)], Meissner Johnson y Madoni temente, Seymour desarrollaron la si posición azeotrópi férica, con la diferen

$\log_{10} [x_A/(1 - x_A$

donde A represent temperatura de ebu parafina normal hi para una mezcla d nente A, $T_A = 82.4^\circ\text{C}$, $T_{refA} = 1.28$. Con b $x_A = 0.270$, el cual La ecuación (13-12 atmosférica, para l con un valor de 0.0

Existen tres mét regulares, para esti tivo o negativo), a puros y del azeotró fácilmente accesib componentes puros dos por Prigogine y tercer método se b nentes en el punto URSS, 14, 371 (19

La ecuación de P les de cada uno de la siguiente forma:

(13-117)

rópico simétrico Z_1 para presiones elevadas en un sistema azeotrópico de uno de sus componentes de sus dos componentes positivos, para los sistemas azeotró-

co a la serie de homólogos relacionados alométricamente y los de dicho intervalo se desvían de actividad a una serie dada (1958)]. El valor del método depende de $\ln \gamma$ y contra la constante en las cercanías de por resultado errores de intervalo azeotrópico. Azeotrópico de un agente, con diferentes isómeros que pertenecen azeotrópicos binarios, ya que se han observado, 2,2,3-tri-wojciechowski, J. le presenta a presión de deuterio muestreo 3-picolina-2,6-lutina.

pequeños y otros por Los alcoholes son de azeotrópicos, con el peso molecular, se une a una serie de ácidos orgánicos y sus intervalos en el número de azeotrópicos incluso largo, sus intervalos pertenecen a los grupos aromáticos, ridina y la quinolina, que disminuyen a los átomos

relación con las olefinas pequeñas (del orden de disminución violación hidrocarburo. Sin embargo, insuficiente para alto peso molecular

se podrían formular a de los azeotrópicos. Se tienen lugar en el sistema a base de carbón orgánico (Swietoslawski, N. te, como se analizó la parte de las ecuaciones y la composición de estas ecuaciones número de azeotrópicos

Predicción de datos azeotrópicos Los métodos para estimar la composición de un azeotrópico binario se pueden dividir en tres tipos: 1) las correlaciones empíricas que se aplican tanto a los homoeotrópicos como a los heteroeotrópicos, 2) las relaciones basadas en la teoría de la solución regular, que sólo se aplica a los homoeotrópicos y 3) las relaciones para los heteroeotrópicos exclusivamente.

Lecat (*op. cit.*, 1918) fue quien primero observó que la composición de un azeotrópico binario está relacionada con la diferencia existente entre los puntos de ebullición de sus componentes y utilizó la siguiente serie de potencia con objeto de relacionar estas cantidades para los sistemas formados por una sustancia común, con miembros de una serie de homólogos:

$$w_1 = A_0 + A_1\Delta + A_2\Delta^2 + \dots \quad (13-118)$$

donde w_1 representa la fracción en peso del componente común en el azeotrópico, es la diferencia absoluta entre las temperaturas de ebullición de sus componentes y A_0, A_1, A_2 , etc., son las constantes para una determinada sustancia común con una serie dada de homólogos. Lecat (*Azéotropisme et distillation: Traité de chimie organique*, ed. by Grignard, vol. I, Masson et Cie, Paris, 1935) propuso posteriormente una relación entre Δ y las desviaciones azeotrópicas δ , entre los puntos de ebullición de los componentes con menor temperatura de ebullición y el azeotrópico, en términos de otro conjunto de constantes, C_0, C_1, C_2 , etc.:

$$\delta = C_0 + C_1\Delta + C_2\Delta^2 + \dots \quad (13-119)$$

La existencia de una relación aproximada de este tipo era de esperarse, para una serie de soluciones binarias regulares [Prigogine and Defay, *Chemical Thermodynamics*, traducido por Everett, Longmans, London, 1954]. Horsley (*op. cit.*) presenta correlaciones gráficas para muchos sistemas, basadas en las ecuaciones (13-118) y (13-119).

Otras ecuaciones de correlación empírica y métodos gráficos han sido desarrolladas por Mair y cols. [*J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 27, 39 (1941)], Meissner y Greenfield [*Ind. Eng. Chem.*, 40, 438 (1948)] y Johnson y Madonis [*Cand. J. Chem. Eng.*, 37, 71 (1959)]. Más recientemente, Seymour et al. [*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 16, 200 (1977)] desarrollaron la siguiente ecuación empírica, para relacionar la composición azeotrópica de una mezcla binaria de A y B, a presión atmosférica, con la diferencia en los puntos de ebullición:

$$\log_{10} \{x_A/(1 - x_A)\} = -0.0317 (T_{\text{refB}}/T_{\text{refA}})(T_A - T_B) - 0.094 \quad (13-120)$$

donde A representa el componente más polar y T_{ref} es la razón de la temperatura de ebullición absoluta del componente con respecto a una parafina normal hipotética del mismo peso molecular. Por ejemplo, para una mezcla de isopropanol y *n*-hexano, el alcohol es el componente A, $T_A = 82.45^\circ\text{C}$ (180.4°F), $T_B = 68.85^\circ\text{C}$ (155.9°F), $T_{\text{refB}} = 1.0$ y $T_{\text{refA}} = 1.28$. Con base en la ecuación (13-120) se obtiene un valor de $x_A = 0.270$, el cual se compara con el valor de 0.290 de la tabla 13-19. La ecuación (13-120) correlaciona los datos experimentales, a presión atmosférica, para 1108 azeotrópicos, con la desviación promedio de x_A con un valor de 0.046.

Existen tres métodos en los que se aplica la teoría de las soluciones regulares, para estimar la composición de un azeotrópico binario (positivo o negativo), a partir de ciertas propiedades de los componentes puros y del azeotrópico. Dos de estos métodos involucran el uso de datos fácilmente accesibles, como son las temperaturas de ebullición de los componentes puros T_1 y T_2 y la del azeotrópico T^{az} , y fueron desarrollados por Prigogine y Defay (*op. cit.*) y por Malesinski (*op. cit.* 1965). El tercer método se basa en los coeficientes de actividad de los componentes en el punto azeotrópico y se debe a Kireev [*Acta Physicochim. URSS*, 14, 371 (1941)].

La ecuación de Prigogine para entropías de evaporación molar iguales de cada uno de los componentes $\Delta S_1^0 = \Delta S_2^0$ se puede expresar de la siguiente forma:

$$x_2 = \alpha(1 + \alpha)^{-1} \quad (13-121)$$

donde α es la raíz cuadrada de la razón de las desviaciones de las temperaturas azeotrópicas, es decir, $(\delta_1/\delta_2)^{0.5}$ y x_2 representa la fracción mol del componente 2, en el azeotrópico.

Cuando $\Delta S_1^0 = \Delta S_2^0$, la ecuación (13-121) toma la forma

$$x_2 = \alpha/(1 + \alpha)^{-1} \quad (13-122)$$

donde $\alpha' = c$ y $c\alpha = (\Delta S_1^0/\Delta S_2^0)^{0.5}$.

La ecuación de Malesinski para los componentes, con entropías molares de evaporación iguales está dada por

$$x_2 = 0.5 + (T_1 - T_2)/2Z_{12} \quad (13-123)$$

donde Z_{12} es la mitad del valor del intervalo azeotrópico simétrico. Para sistemas con entropías molares de evaporación desiguales de los componentes, la ecuación de Malesinski requiere la evaluación de Z_{12} , una cantidad que no está disponible con facilidad.

La forma más simple y adecuada de la ecuación de Kireev para el caso en que $\Delta S_1^0 = \Delta S_2^0$ es la expresión

$$x_2 = (1 + b)^{-1} \quad (13-124)$$

donde $b = (\ln \gamma_2/\ln \gamma_1)^{0.5}$.

En el punto azeotrópico (en el caso de una fase vapor ideal) los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 están dados por las ecuaciones (13-113) y (13-114).

Para $\Delta S_1^0 = \Delta S_2^0$, la ecuación (13-124) se transforma a

$$x_2 = (1 + b')^{-1} \quad (13-125)$$

donde $b' = cb$ y $c = (\Delta S_1^0/\Delta S_2^0)^{0.5}$.

Las ecuaciones (13-121), (13-123) y (13-124) fueron evaluadas por Kurtyka y Kurtyka [*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19, 225 (1980)] e *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20, 177 (1981)]. Para 30 sistemas, las desviaciones absolutas promedio entre las composiciones azeotrópicas calculadas y observadas fueron 4.5% en moles, para las ecuaciones (13-123) y (13-124), y 4.9% en moles para la ecuación (13-121). La distinción de sistemas específicos, es decir, polares-no polares y no polares-no polares, no mostró preferencia alguna por el método. Una selección entre métodos sólo se puede hacer sobre la disponibilidad de los datos requeridos. Desde este punto de vista, las ecuaciones (13-121) y (13-123) son preferibles a la ecuación (13-124). La posibilidad de error en la composición del azeotrópico binario, en condiciones isobáricas se debe, no sólo, a las desviaciones de la ley de los gases ideales y a las desviaciones del sistema de la teoría de solución regular, sino también al cambio de la constante de la solución regular A_{12} con la temperatura y las diferencias en las entropías de evaporación de los componentes. Los efectos de la condición no ideal en la fase vapor y las diferencias en las entropías de evaporación de los componentes sobre la composición azeotrópica fueron estudiados para los sistemas ácido acético con las *n*-parafinas (Kurtyka y Kurtyka, *op. cit.*, 1981). Como se analizó en una subsección previa, el ácido acético está considerablemente asociado (dimerizado) en la fase vapor y su entropía de evaporación es 14.85 cal/(g · mol) [26.71 Btu/(lb · mol)] en comparación con ~20 cal/(g · mol) [36 Btu/(lb · mol)], o cerca de la regla de Trouton, para los hidrocarburos. No es de sorprender, que cuando se consideran las correcciones para el comportamiento real de la fase vapor del ácido acético, los resultados predichos, para la composición azeotrópica mejoran notablemente. Se descubrió que el efecto de las diferencias en las entropías de evaporación de los componentes es pequeño.

Un número relativamente grande de sistemas muestra una solubilidad limitada y puede formar heteroeotrópicos positivos. En los sistemas binarios, por ejemplo, Francis [*Critical Solution Temperatures*, American Chemical Society, Washington, 1961] permiten predecir si un azeotrópico que ocurre a una cierta temperatura es un homoeotrópico o un heteroeotrópico.

Para describir el equilibrio vapor-líquido en un sistema heterogéneo, conviene introducir ciertas simplificaciones. El caso más simple se basa en la suposición de que los componentes son completamente

TABLA 13-22 Datos Azeotrópicos calculados (y_1 , T^{Az}), utilizando las ecuaciones (13-126) y (13-127) y las desviaciones de Δy_1 y ΔT^{Az} , para 12 sistemas binarios, a 760 torr

Núm.	Sistema	Porcentaje en mol		T^{Az} , °C	ΔT^{Az} , °C
		y_1	Δy_1		
1	Agua (1,2)-benceno	29.98	0.41	69.43	0.18
2	Agua- <i>m</i> -xileno	76.2	-0.47	92.56	0.56
3	Agua-etil benceno	74.3	-0.07	91.91	-0.09
4	Agua- <i>n</i> -Hexano	21.0	-0.45	61.42	-0.08
5	Agua- <i>n</i> -heptano	45.6	0.43	79.09	-0.11
6	Agua- <i>n</i> -octano	67.8	-0.65	89.02	-0.58
7	Agua-nitrometano	48.92	-2.31	80.9	-2.85
8	Agua-anilina	87.1	-8.50	95.54	-3.06*
9	Agua- <i>n</i> -butanol	66.75	-8.5	89.15	-3.55
10	Acetonitrilo- <i>n</i> -hexano	39.0	-6.4	53.94	-2.86
11	Acetonitrilo- <i>n</i> -heptano- <i>n</i> -hexano	63.2	-5.5	67.62	-1.88
12	Acetonitrilo- <i>n</i> -octano- <i>n</i> -hexano	80.8	-3.9	74.98	-1.72

NOTA: $\Delta y_1 = y_1$ (calculado) - y_1 (experimental); $\Delta T^{Az} = T^{Az}$ (calculado) - T^{Az} (experimental). Para convertir grados Celsius a grados Fahrenheit,

* $^{\circ}\text{F} = 1.8^{\circ}\text{C} + 32$. Para ΔT , $^{\circ}\text{F} = 1.8^{\circ}\text{C}$

* A 98.9 kPa (742 torr)

inmiscibles entre sí y de que la fase vapor es ideal. Por consiguiente, la composición de un heteroazeótropo binario está dada por:

$$x_1 = y_1 = \frac{P_1^{sat}(T^{Az})}{P_1^{sat}(T^{Az}) + P_2^{sat}(T^{Az})} \quad (13-126)$$

La temperatura de ebullición del azeótropo está implícita en la relación

$$P = P_1^{sat}(T^{Az}) + P_2^{sat}(T^{Az}) \quad (13-127)$$

donde P es la presión total en el equilibrio.

Cuando no se satisface la condición de completa inmiscibilidad, se debe introducir la actividad a , para dar

$$y_1 = \frac{P_1^{sat}(T^{Az})a_1}{P_1^{sat}(T^{Az})a_1 + P_2^{sat}(T^{Az})a_2} \quad (13-128)$$

$$P = a_1 P_1^{sat}(T^{Az}) + P_2^{sat}(T^{Az})a_2 \quad (13-129)$$

Obsérvese que a_1 es idéntica en ambas fases líquidas. Para los sistemas del nitrometano con las *n*-parafinas, la suposición de que $a_1 = a_2$ parece ser válida.

En la tabla 13-22 aparecen los datos azeotrópicos calculados (y_1 , T^{Az}), para 12 sistemas binarios, utilizando las ecuaciones (13-126) y (13-127) y las desviaciones correspondientes de los experimentos Δy_1 y ΔT^{Az} . La concordancia es bastante buena para los sistemas de hidrocarburos aromáticos y *n*-parafinas con agua, pero no es satisfactoria, para los sistemas en los que ocurre una gran miscibilidad de los componentes, como por ejemplo, *n*-butanol y agua, anilina y agua, y acetonitrilo con las *n*-parafinas. Estas relaciones para los sistemas binarios se pueden ampliar fácilmente a los ternarios y a los heteroazeótropos de componentes múltiples.

Para separar mezclas líquidas ternarias no ideales y multicomponentes por destilación simple es importante establecer si se forman azeótropos. Dado que los datos experimentales son relativamente escasos y las mediciones de la composición azeotrópica son difíciles de realizar y consumen tiempo, se han desarrollado dos métodos de cálculo para predecir la composición de los azeótropos ternarios y de multicomponentes. El primero, desarrollado por Malesinski [Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. III, 4, 701, 709 (1956); 5, 177, 183 (1957)] para los homoazeótropos ternarios se basa en la teoría de la solución regular. El segundo, es un método más general, basado en el uso de varias ecuaciones, para predecir los coeficientes de actividad en la fase líquida.

En el primer método, la composición del homoazeótropo ternario, con componentes 1, 2 y 3, en condiciones isobáricas, cuando las entropías

de evaporación de los componentes son iguales, se relaciona con cualquiera de los dos pares de azeótropos binarios, mediante las siguientes ecuaciones.

Para los pares (1,2) y (2,3):

$$x_1 = \frac{x_1^{(1,2)} + \bar{a}x_3^{(2,3)}}{1 - \bar{a}\bar{b}} \quad (13-130)$$

$$x_3 = \frac{x_3^{(2,3)} + \bar{b}x_1^{(1,2)}}{1 - \bar{a}\bar{b}} \quad (13-131)$$

donde $\bar{a} = (Z_{13} - Z_{23} - Z_{12})/2Z_{12}$, $\bar{b} = (Z_{13} - Z_{23} - Z_{12})/2Z_{23}$, $x_1^{(1,2)}$ y $x_3^{(2,3)}$ representan las fracciones mol de los componentes 1 y 3 en los azeótropos binarios (1,2) y (2,3) respectivamente, x_1 y x_3 son las fracciones mol en el azeótropo ternario y Z_{12} , Z_{13} y Z_{23} son la mitad de los valores de los intervalos azeotrópicos simétricos analizados anteriormente.

Cuando las entropías de evaporación de los componentes no son iguales, las constantes de la solución regular A_{12} , A_{13} y A_{23} sustituyen a Z_{12} , Z_{13} y Z_{23} , respectivamente. El efecto de las diferencias en las entropías de evaporación de los componentes sobre la composición azeotrópica de un sistema binario es pequeño.

Para los pares (1,3) y (2,3)

$$x_1 = (x_1^{(1,3)} + \bar{c}x_3^{(2,3)})/(1 - \bar{c}\bar{d}) \quad (13-132)$$

$$x_3 = (x_3^{(2,3)} + \bar{d}x_1^{(1,3)})/(1 - \bar{c}\bar{d}) \quad (13-133)$$

donde $\bar{c} = (Z_{12} - Z_{23} - Z_{13})/2Z_{13}$ y $\bar{d} = (Z_{12} - Z_{23} - Z_{13})/2Z_{23}$.

Para los pares (1,2) y (1,3),

$$x_2 = (x_2^{(1,2)} + \bar{e}x_3^{(1,3)})/(1 - \bar{e}\bar{f}) \quad (13-134)$$

$$x_3 = (x_3^{(1,3)} + \bar{f}x_2^{(1,2)})/(1 - \bar{e}\bar{f}) \quad (13-135)$$

donde $\bar{e} = (Z_{23} - Z_{13} - Z_{12})/2Z_{12}$ y $\bar{f} = (Z_{23} - Z_{13} - Z_{12})/2Z_{13}$. Los valores de Z_{12} , Z_{13} y Z_{23} deben calcularse con base en la ecuación (13-117).

Un sistema ternario no es azeotrópico si, por ejemplo, la composición de uno de sus componentes es cero o tiene un valor negativo. Si un sistema binario que constituye uno ternario no es azeotrópico, el valor correspondiente de Z_{ij} se puede estimar, a partir de cualquier miembro cercano de la serie de homólogos, sus isómeros o las sustancias íntimamente relacionadas.

Las fuentes de error en la composición calculada de un azeótropo ternario, en condiciones isobáricas, por el método de Malesinski se deben a las desviaciones del sistema de la regularidad, las diferencias en las entropías de evaporación de sus componentes y la variación de A_{ij} con la temperatura. Estos dos últimos efectos son pequeños, en comparación con el primero.

TABLA 13-23 E
sistemas ternari

Núm.	
1	Metar
2	Eiano
3	2,4,6
4	2,4,6
5	Acid
6	Acid
7	Fenol
8	Acid
9	Acid
10	Acid

NOTA: $\Delta x_i = x_i$ (calcu

La temperatura de calcular cuando método de Malesin

$$T_{1,2,3}^{Az} = T_2 - \frac{\delta_2^{(1,2)}}{\delta_2^{(2,3)}}$$

donde $\delta_2^{(1,2)}$ y $\delta_2^{(2,3)}$ picas en los azeótrec ejemplo, $\delta_2^{(1,2)} = T_2$ del componente 2 p vención, $\delta_1^{(1,2)}$ y Z_{ij} valor negativo para nentes, la tempera también se puede

27) y las

TABLA 13-23 Datos azeotrópicos calculados (x_i , T^{Az}) y las desviaciones Δx_i y ΔT^{Az} (entre paréntesis), para algunos sistemas ternarios positivos-negativos (de silla)

Núm	Sistema	Porcentaje en mol			°C	Pares a partir de los cuales se calculan los datos azeotrópicos
		x_1 (Δx_1)	x_2 (Δx_2)	x_3 (Δx_3)	T^{Az} (ΔT^{Az})	
1	Metanol(1)-acetona(2)-cloroformo(3)	45.6	29.6	24.8	56.98	(1,2) y (2,3)
		(0.6)	(-2.4)	(1.8)	(0.52)	
		38.4	44.3	17.3	57.04	(1,2) y (1,3)
		(-6.6)	(12.3)	(-5.7)	(0.46)	
		38.1	30.9	31.0	60.73	(1,3) y (2,3)
2	Etanol-acetona-cloroformo	(-6.9)	(-1.1)	(8.0)	(-3.23)	
		22.4	30.7	46.9	60.3	(1,3) y (2,3)
3	2,4,6 Colidina- <i>m</i> -cresol-naftaleno	(4.1)	(-2.7)	(-1.4)	(-0.87)	
		15.0	61.0	24.0	203.27	(1,2) y (2,3)
4	2,4,6 Colidina- <i>o</i> -cresol-glicol	(-4.5)	(-3.5)	(8.0)	(-2.55)	
		3.8	49.9	46.3	189.9	(1,2) y (2,3)
5	Acido acético-piridina- <i>n</i> -decano	(0.8)	(-0.2)	(-0.7)	(0.25)	
		no azeotrópico			189.22	(1,2) y (1,3)
		3.4	51.2	45.4	190.23	(1,3) y (2,3)
		(0.4)	(1.2)	(-1.6)	(0.58)	
6	Acido acético-2,6 lutidina- <i>n</i> -decano	42.5	33.2	24.3	131.0	(1,2) y (1,3)
		(-0.5)	(-6.4)	(6.9)	(3.1)	
7	Fenol-3 picolina-glicol (-7.5)	23.8	64.5	11.7	145.93	(1,2) y (1,3)
		(2.7)	(-5.2)	(2.5)	(-1.07)	
8	Acido acético-2-picolina- <i>n</i> -decano	55.5	15.8	28.7	184.11	(1,2) y (1,3)
		(1.2)	(6.3)	(-2.3)		
9	Acido acético-2-picolina- <i>n</i> -decano	25.0	50.4	24.6	136.84	(1,2) y (1,3)
		(-6.0)	(3.4)	(2.6)	(-4.46)	
10	Acido propiónico-2-picolina- <i>n</i> -decano	11.6	11.5	76.9	123.05	(1,2) y (1,3)
		(5.6)	(-0.7)	(-4.9)	(-0.65)	
11	Acido propiónico-2-picolina- <i>n</i> -decano	42.6	29.2	28.2	147.93	(1,2) y (1,3)
		(3.3)	(-4.7)	(1.4)	(-1.37)	

NOTA: $\Delta x_i = x_i$ (calculado) - x_i (experimental); $\Delta T^{Az} = T^{Az}$ (calculado) - T^{Az} (experimental). Para convertir grados Celsius a grados Fahrenheit, $^{\circ}\text{F} = 1.8 ^{\circ}\text{C} + 32$.

La temperatura de ebullición de un azeótropo ternario $T_{1,2,3}^{Az}$ se puede calcular cuando el componente 2 es el de referencia, por medio del método de Malesinski, con la ecuación

$$T_{1,2,3}^{Az} = T_2 - \frac{\delta_2^{(1,2)} + \left(\frac{\delta_2^{(1,2)}}{Z_{12}} - \frac{\delta_2^{(2,3)}}{Z_{23}} \right)^{1/2} (Z_{13} - Z_{23} - Z_{12}) + \delta_2^{(2,3)}}{1 - \frac{(Z_{13} - Z_{23} - Z_{12})^2}{4Z_{12}Z_{23}}} \quad (13-136)$$

donde $\delta_2^{(1,2)}$ y $\delta_2^{(2,3)}$ representan las depresiones o elevaciones azeotrópicas en los azeótropos (1,2) y (2,3), con relación al componente 2 (por ejemplo, $\delta_2^{(1,2)} = T_2 - T^{(1,2)}$ y T_2 y $T^{(1,2)}$ son las temperaturas de ebullición del componente 2 puro y del azeótropo (1,2), respectivamente. Por convención, $\delta_i^{(k,j)}$ y Z_{ij} son positivos para un azeótropo positivo y tienen un valor negativo para los azeótropos negativos. Al intercambiar los componentes, la temperatura de ebullición de un homoeótropo ternario también se puede calcular, a partir de los dos conjuntos restantes de

pares de componentes. Para las mezclas que cubren exactamente con los requerimientos de las soluciones regulares, estas predicciones son independientes de la selección del componente de referencia.

Para los azeótropos positivos, por lo general, las ecuaciones (13-130) a (13-136) dan buenas predicciones. En el caso de los azeótropos positivos-negativos (de silla), la concordancia entre los datos azeotrópicos predichos y observados es menos satisfactoria, porque dichos azeótropos están formados por mezclas complejas, que contienen componentes polares y relacionados, por ejemplo, los alcoholes y los ácidos grasos con bajo peso molecular.

En la tabla 13-23 aparece una lista de los datos azeotrópicos predichos y experimentales, para algunos sistemas ternarios de silla. Para los sistemas 1 y 4, se dan los resultados de los cálculos, que se basan en cada uno de los tres pares posibles de componentes. Para la serie de sistemas ternarios de silla formada por el ácido acético, la piridina (2 picolina) y las *n*-parafinas, las composiciones azeotrópicas calculadas se mejoran, cuando se consideran las correcciones por asociación (dimerización) del ácido acético.

shrenheit,

relaciona con cual-
diente las siguientes

(13-130)

(13-131)

$-Z_{12}/2Z_{23}$, $x_1^{(1,2)}$ y
nentes 1 y 3 en los
 x_1 y x_3 son las frac-
 Z_{23} son la mitad de
os analizados ante-

omponentes no son
 A_{13} y A_{23} sustituyen
s diferencias en las
bre la composición

(13-132)

(13-133)

 $Z_{13}/2Z_{23}$

(13-134)

(13-135)

$(3 - Z_{12})/2Z_{13}$. Los
en la ecuación (13-

emplo, la composi-
n valor negativo. Si
o es azeotrópico, el
partir de cualquier
bmeros o las sustan-

da de un azeótropo
lo de Malesinski se
dad, las diferencias
tes y la variación de
s son pequeños, en

TABLA 13-24 Composiciones azeotrópicas calculadas a partir de la ecuación (13-138) y la desviación de Δx_i (entre paréntesis), para algunos sistemas ternarios positivos y de silla

Núm	Sistema	Porcentaje en mol			Tipo de azeótropo
		x_1 (Δx_1)	x_2 (Δx_2)	x_3 (Δx_3)	
1	Acetona(1)-cloroformo(2)-metanol(3)	33.3 (1.7)	24.5 (0.5)	42.4 (-2.2)	s
2	Acetona-cloroformo-etanol	34.0 (-1.0)	48.5 (2.5)	17.5 (-2.2)	s
3	Cloroformo-acetona- <i>n</i> -hexano	63.1 (2.8)	5.2 (-2.5)	31.7 (0.3)	s
4	Benceno-etanol-ciclohexano	11.0 (0.0)	43.5 (0.5)	45.5 (-0.5)	p
5	Acetato de metilo-cloroformo-metanol	15.5 (-9.5)	53.4 (24.2)	31.1 (-14.7)	s
6	Acetato de metilo-metanol- <i>n</i> -hexano	32.0 (0.2)	33.2 (2.7)	34.8 (-2.9)	p
7	<i>n</i> -Butanol-benceno-ciclohexano	2.0 (-2.4)	49.0 (-0.6)	49.0 (3.0)	p
8	Ciclohexano-etanol-acetato de etilo	50.1 (-0.1)	42.1 (0.5)	7.8 (-0.4)	p
9	MEK-ciclohexano-isopropanol	20.6 (3.3)	44.1 (-9.4)	35.3 (6.1)	p

NOTA: $x_i = x_i$ (calculado) - x_i (experimental) p = positivo s = de silla.

Las ecuaciones (13-130) a (13-136) predicen la existencia de un gran número de azeótropos ternarios de silla (positivos y negativos), que pueden presentarse en el curso de la destilación de ciertas fracciones del alquitrán de carbón. Por ejemplo, los azeótropos ternarios de silla se forman en la serie de sistemas ternarios constituidos por el fenol, la anilina y las *n*-parafinas (que varían desde el nonano hasta el tetradecano). Sólo un azeótropo ternario de silla de este tipo se ha descubierto experimentalmente, para el sistema fenol, anilina, *n*-tridecano [Stadnicki, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, **10**, 357 (1962)].

El segundo método es una técnica general para predecir los datos de equilibrio líquido-vapor, en los sistemas ternarios y de multicomponentes, que pueden estar restringidos al punto azeotrópico y consiste en ajustar la volatilidad relativa α_{ij} a un valor de 1. Cuando se aplica a un gas ideal:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j} = \frac{P_j^{\text{sat}} \gamma_j^L}{P_i^{\text{sat}} \gamma_i^L} = 1 \quad (13-137)$$

El método involucra la búsqueda de la composición del sistema ternario, que minimiza la función $\bar{f}$, que para un azeótropo ternario es

$$\bar{f} = |\alpha_{13} - 1| + |\alpha_{23} - 1| \quad (13-138)$$

Un valor $\bar{f}$, lo suficientemente cercano a cero corresponde a la composición azeotrópica. Para obtener α_{ij} , a partir de la ecuación (13-137) se puede usar cualquier correlación adecuada del coeficiente de actividad en la fase líquida de un sistema de componentes múltiples. Aristovich y Stepanova [Zh. Prikl. Khim., **43**, 2192 (1970)] utilizaron este método, junto con la ecuación de Wilson, γ_i^L para calcular las composiciones azeotrópicas de 19 sistemas ternarios y uno cuaternario. En la tabla 13-24 se resumen sus resultados para nueve sistemas ternarios. Para el sistema cuaternario positivo-negativo, formado por etanol-cloro-

formo-acetona-*n*-hexano, el cual no fue informado por Horsley, Aristovich y Stepanova (*op. cit.*) calcularon un azeótropo a 55°C (131°F) con x_i y (Δx_i) de etanol, 22.8 (2.8); cloroformo, 35.1 (1.1), acetona, 1.0 (-1.0) y *n*-hexano 41.1% mol y (-2.9)% mol, respectivamente.

Para los heteroazeótropos ternarios y de multicomponentes, este procedimiento permanece básicamente sin cambio pero requiere el uso de la ecuación para el cálculo de γ_i^L , que se aplica a los sistemas parcialmente miscibles, por ejemplo, la ecuación (NRTL) no aleatoria para dos líquidos o la ecuación UNIQUAC.

Con base en los argumentos anteriores, que se aplican a los sistemas azeotrópicos con cualquier número de componentes, se pueden obtener expresiones para calcular la composición y componente de ebullición de un azeótropo ternario. Para el caso en el que los componentes son esencialmente inmiscibles entre sí, la ley de Dalton da las expresiones para y_1 , y_2 y $T_{1,2,3}$ de un azeótropo binario:

$$y_1 = \frac{P_1^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}} + P_3^{\text{sat}}} \quad (13-139)$$

$$y_2 = \frac{P_2^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}} + P_3^{\text{sat}}} \quad (13-140)$$

donde la temperatura azeotrópica satisface

$$P = P_1^{\text{sat}} + P_2^{\text{sat}} + P_3^{\text{sat}} \quad (13-141)$$

Cuando no se cumple la condición de completa inmiscibilidad, se pueden introducir, como se mostró anteriormente, las actividades de los componentes a_1 , a_2 y a_3 .

Como lo demostró Malesinski [Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., **11**, 475 (1963)], en los sistemas formados por nitrometano-agua-*n*-pa-

rafinas se presenta (fases líquidas. Para entre las composici la ecuación (13-141) miscibilidad relati peraturas de ebullici menor, para los siste y tiende a la diferenc el sistema de nitrom

En algunos casos, pos ternarios, en la c bio se puede describ comunes para cada: lo demostró Trabez Georg., **6**, 269 (1955) zeótropos ternarios heteroazeótropos ob existencia de hetero nueve azeótropos cu homoazeótropo pos nario es también un

Swietoslawski (York, 1945) define: sición y temperatur puros. En la práctic están cerca de este c derson [Ind. Eng. Ch para la separación d los azeótropos tan complejas, como po productos de hidrog ma azeótropos tan purificación se vuel dora muy eficiente. (*op. cit.*, 1965) y estr del vapor y el líquid es proporcional a (x_1 no tangente, las x_1^2). Para una mez por rectificación, a l a la azeotrópica es l azeotrópica de la eq la constante A_{12} .

Efecto de la presión
un proceso de destil las generales, debi con la presión, porq cambiar fácilmente ración de una mezcl

La primera gener fue realizada por Ro II, Leipzig, 1904), q binario positivo cat variación más pront de Clausius a esta ot po negativo se enriq el calor molar de evi

Un método gráfí la composición y el la gráfica de Cox pa de vapor en una gráfí son esencialmente l curva completa de li siones. Un azeótrop vapor (positiva) o u quiera de sus comp

rafinas se presenta una serie de heteroazeótropos ternarios, con tres fases líquidas. Para esta serie se obtuvo una concordancia satisfactoria entre las composiciones calculadas y observadas, pero se descubrió que la temperatura de ebullición calculada de los azeótropos, mediante la ecuación (13-141) era inferior a las observadas. Esto se debe a una miscibilidad relativamente elevada del nitrometano en agua, a las temperaturas de ebullición respectivas de los azeótropos. La diferencia es menor, para los sistemas con hidrocarburos de alto punto de ebullición y tiende a la diferencia entre los valores calculados y observados para el sistema de nitrometano y agua.

En algunos casos, el comportamiento de una serie de heteroazeótropos ternarios, en la que dos de sus componentes permanecen sin cambio se puede describir, mediante las actividades a_1 , a_2 y a_3 , que son comunes para cada uno de los componentes dentro de la serie. Como lo demostró Trabczynski [Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. Geol. Geogr., 6, 269 (1958)], este caso se ejemplifica con la serie de heteroazeótropos ternarios formados por agua-piridina-*n*-parafinas. Todos los heteroazeótropos obtenidos experimentalmente han sido positivos; la existencia de heteroazeótropos negativos es bastante dudosa. Entre los nueve azeótropos cuaternarios, ocho son heteroazeótropos y uno es un homoazeótropo positivo-negativo. El único sistema azeotrópico quinario es también un heteroazeótropo.

Swietoslawski (Ebulliometric Measurements, Reinhold, New York, 1945) define a un azeótropo tangente como aquel cuya composición y temperatura de ebullición es la de uno de sus componentes puros. En la práctica, existen los azeótropos y los no azeótropos que están cerca de este caso límite y su existencia, como lo demostró Anderson [Ind. Eng. Chem., 37, 541, 1052 (1945)] crea nuevos problemas para la separación de mezclas líquidas por destilación. Por lo general, los azeótropos tangentes se presentan en la destilación de mezclas complejas, como por ejemplo, el alquitrán de carbón, el petróleo y los productos de hidrogenación del carbón. Si la sustancia a purificar forma azeótropos tangentes o casi tangentes con los contaminantes, su purificación se vuelve imposible, incluso con una columna fraccionadora muy eficiente. La explicación de este fenómeno la da Malesinski (op. cit., 1965) y estriba en la diferencia existente entre la composición del vapor y el líquido $y_2 - x_2$, que en la región del azeótropo tangente es proporcional a $(x_2 - x_2^2)^2$. En las cercanías de un azeótropo ordinario no tangente, las diferencias son mayores y proporcionales a $(x_2 - x_2^2)$. Para una mezcla binaria regular, la separación de un azeótropo por rectificación, a partir de una mezcla cuya composición es cercana a la azeotrópica es la más fácil. Tanto más cerca está la composición azeotrópica de la equimolar, tanto más grande es el valor absoluto de la constante A_{12} .

Efecto de la presión sobre la composición azeotrópica Al diseñar un proceso de destilación azeotrópica, es importante considerar las reglas generales, debidas a la variación de la composición del azeótropo con la presión, porque ésta es un parámetro de operación que se puede cambiar fácilmente y su cambio tiene un efecto positivo sobre la separación de una mezcla determinada.

La primera generalización relacionada con el efecto de la presión fue realizada por Roozboom (*Die Heterogenen Gleichgewichte*, vol. II, Leipzig, 1904), quien observó que la composición de un azeótropo binario positivo cambia en dirección al componente que presenta la variación más pronunciada de presión de vapor. Al aplicar la ecuación de Clausius a esta observación, con presión incrementada, un azeótropo negativo se enriquece o se empobrece en el componente para el que el calor molar de evaporación es más elevado.

Un método gráfico rápido, para indicar el efecto de la presión sobre la composición y el punto de ebullición de un azeótropo binario utiliza la gráfica de Cox para la presión de vapor. Las curvas de presión total de vapor en una gráfica de Cox de la forma $\log P^{\text{sat}}$ contra $1/(T^\circ\text{C} + 230)$ son esencialmente líneas rectas, que permiten la determinación de la curva completa de la presión de vapor, a partir de los datos de dos presiones. Un azeótropo, por definición, tiene una más elevada presión de vapor (positiva) o una más baja presión de vapor (negativa) que cualquiera de sus componentes. Por consiguiente, la curva de presión de

vapor azeotrópica siempre quedará encima o abajo de las curvas de los componentes puros. En el punto de intersección de la curva de presión de vapor azeotrópica con la curva de cualquier componente, el sistema se vuelve no azeotrópico. Por otra parte, si la curva azeotrópica es casi paralela a las curvas de los componentes, el sistema seguirá siendo azeotrópico hasta la presión crítica. La extrapolación de las curvas de presión de vapor azeotrópica a bajas presiones debe realizarse con cuidado, cuando una curvatura se presente en la gráfica de Cox.

Con respecto al efecto de la presión se pueden distinguir cuatro casos:

1. El sistema se vuelve azeotrópico a presión elevada, por ejemplo, MEK-metanol a 400 kPa (3000 torr).
2. El sistema se vuelve azeotrópico a presión reducida, por ejemplo, anilina-*n*-octano a 53.3 kPa (400 torr).
3. En raros casos, el sistema se vuelve no azeotrópico, tanto a altas como a bajas presiones, por ejemplo, metanol-agua a 26.7 y 1999.8 kPa (200 y 15 000 torr), respectivamente.
4. El sistema sigue siendo azeotrópico hasta la presión crítica, por ejemplo, piridina-ácido acético.

SELECCIÓN DEL ARRASTRADOR

En la destilación azeotrópica se agrega un solvente o arrastrador en forma deliberada, a la mezcla que se va a separar, de tal manera que casi se forme un azeótropo o azeótropos. De este modo, se cambia el equilibrio vapor-líquido en una dirección favorable. Por consiguiente, el objeto del arrastrador es, ya sea, separar un componente de un par con puntos de ebullición cercanos o separar un componente de un azeótropo.

Los métodos generales que involucran la selección de los arrastradores se pueden resumir como sigue. Para separar un azeótropo negativo de un par de componentes con puntos de ebullición cercanos, selecciónese un arrastrador que 1) forme un azeótropo positivo binario con uno solo de los componentes o 2) forme azeótropos binarios positivos con ambos componentes del sistema cuando uno de los azeótropos tiene una temperatura de ebullición suficientemente más baja que el otro o 3) forme un azeótropo ternario positivo con una temperatura de ebullición bastante inferior a la de cualquier azeótropo binario. La razón de los componentes originales de la alimentación en el azeótropo ternario debe ser diferente a la razón en la alimentación y el azeótropo ternario (de preferencia heterogéneo) debe poder separarse de alguna manera.

Para separar un azeótropo binario positivo, selecciónese un arrastrador que forme con uno de los componentes, un azeótropo binario positivo, cuya temperatura de ebullición sea bastante menor a la del azeótropo original o que forme un azeótropo ternario positivo con una temperatura de ebullición, lo suficientemente baja y con una razón diferente de los componentes originales a la razón del azeótropo original.

Los solventes o arrastradores se pueden dividir en dos grupos. Aquellos que forman azeótropos con algún tipo de compuesto, pero que no los forman con otro tipo, se conocen como solventes o arrastradores selectivos. Los que no muestran estas propiedades son solventes o arrastradores no selectivos. Por ejemplo, el metanol es un arrastrador no selectivo para todos los tipos de hidrocarburos (las parafinas, los naftenos, las olefinas y los aromáticos), cuyos puntos de ebullición varían entre 100 y 110°C (212 y 230°F). Por otra parte, la metil etil cetona es un arrastrador selectivo para los hidrocarburos, cuyos puntos de ebullición están en el mismo intervalo de temperaturas. Dicho compuesto forma azeótropos positivos con todos los hidrocarburos, salvo los aromáticos. El ácido acético es un solvente no selectivo para las *n*-parafinas (que van desde el hexano hasta el undecano), los aromáticos (benceno, tolueno, xilenos, etil benceno) y las bases de piridina (piridina, picolinas, lutidinas).

Un método opcional consiste en utilizar los valores del intervalo azeotrópico, analizados con anterioridad. Por ejemplo, en el caso de un sistema binario, se aconseja compilar las sustancias que forman azeótropos con el componente 1, o el componente 2 o ambos. En la

otro

mado por Horsley, azeótropo a 55°C, 35.1 (1.1), 1% mol, respectivamente. Los componentes, este no pero requiere el aplica a los sistemas NRTL) no aleatoria

aplican a los sistemas es, se pueden obtener componente de ebullición de los componentes balanceada las expresiones

(13-139)

(13-140)

(13-141)

miscibilidad, se pueden obtener actividades de los

Sci. Ser. Sci. Chim., metano-agua-*n*-pa-

selección final se debe considerar si el arrastrador tiene un calor de evaporación molar bajo, no es corrosivo para el equipo, no es reactivo con los componentes de la alimentación, es estable térmicamente, no es tóxico y es económico.

En un proceso comercial es necesario recuperar el arrastrador del azeótropo y recircularlo a la columna de destilación azeotrópica. Este es un aspecto económico y requiere que el arrastrador se pueda separar fácilmente y a bajo costo. La separación más fácil se presenta cuando el solvente y la sustancia separada son insolubles a la temperatura ambiente. Cuando son miscibles, es deseable que el solvente sea soluble en agua, para que se pueda realizar un lavado con agua. La mezcla de agua y solvente debe separarse fácilmente. Cuando el solvente no es soluble en agua, debe usarse un compuesto diferente de lavado, que sea económico y fácil de remover del arrastrador o solvente.

Se mostrará la selección del arrastrador para efectuar una separación dada, para tres azeótropos binarios: acetona-metanol, benceno-ciclohexano y acetona-clorofórmico. Además, se describe la deshidratación industrial del ácido acético-etanol, así como un proceso que da por resultado la recuperación incrementada del naftaleno, a partir de las fracciones del alquitrán de carbón a alta temperatura. Las cifras entre corchetes se refieren a las temperaturas normales de ebullición.

A la presión atmosférica, el metanol [64.7°C (148.5°F)] y la acetona [56.4°C (133.5°F)] forman un azeótropo positivo que hierve a 55.7°C (132.3°F) y contiene 80% mol de acetona. Un arrastrador solvente adecuado es el cloruro de metileno, que sólo forma un azeótropo con el metanol, cuyo punto de ebullición es 37.8°C (100°F) y contiene 82.7% mol de cloruro de metileno. Si el cloruro se agrega en una proporción adecuada al azeótropo formado por el metanol y la acetona, y la mezcla resultante se somete a una destilación, en el destilado se obtendrá una mezcla del azeótropo metanol-cloruro de metileno.

El benceno [80.2°C (176.4°F)] y el ciclohexano [80.8°C (177.4°F)] se clasifican como sustancias con puntos de ebullición cercanos. A 101.3 kPa (1 atm) los dos componentes forman un azeótropo positivo, que hierve a 77.4°C (171.3°F) y contiene 54% en moles de benceno. Un buen arrastrador o solvente para la separación de este azeótropo es la acetona [56.4°C (133.5°F)] y sólo forma un azeótropo con el ciclohexano, cuyo punto de ebullición es 53.1°C (127.6°F) y contiene 74.6% mol de acetona. El benceno queda fuera del intervalo azeotrópico de la acetona. La determinación de la razón molar alimentación a solvente se muestra convenientemente en el diagrama de composición triangular de la figura 13-68, en el cual, las composiciones están en

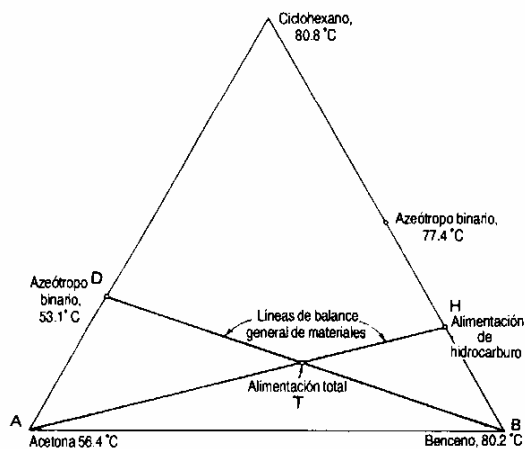


FIG. 13-68 Puntos de ebullición de componentes puros y azeótropos para el sistema de acetona-ciclohexano-benceno a 101.3 kPa (1 atm). Las líneas de balance de materiales muestran el tratamiento con disolventes que se requiere para obtener benceno puro como producto de fondo.

fracciones mol. La mezcla alimentada de hidrocarburos *H* contiene ciclohexano y benceno, con una composición que queda entre el benceno puro *B* y el azeótropo binario, a la derecha del diagrama. La acetona *A* representa la alimentación del solvente a la columna. El destilado es el azeótropo binario *D* de ciclohexano-acetona, que se encuentra a la izquierda del diagrama. Se supone que los fondos están constituidos por benceno puro. La composición de las dos alimentaciones combinadas a la columna, o sea, la alimentación total *T* es la intersección de las dos líneas rectas *DB* y *AH*, que representan las líneas de balance de materia para los productos de la columna y las alimentaciones, respectivamente. La razón molar de la alimentación de acetona respecto a la alimentación de hidrocarburo está representada por $\overline{HT}/\overline{AT}$.

El clorofórmico y la acetona forman un azeótropo negativo, que hierve a 64.5°C (148.1°F) y contiene 65.5% mol de clorofórmico. Un posible arrastrador o solvente es el disulfuro de carbono, que forma un azeótropo positivo con la acetona. El azeótropo hierve a 39.3°C (102.7°F) y contiene 76.1% mol de disulfuro de carbono.

El ácido acético [118.3°C (244°F)] es uno de los ácidos alifáticos, con bajo peso molecular, que no forma un azeótropo con el agua. Sin embargo, con base en los datos que aparecen en la tabla 13-1, se observa que la separación por destilación simple es difícil. El dicloruro de etileno [83.5°C (182.3°F)] fue el primer solvente, utilizado a gran escala, para la deshidratación del ácido acético. El azeótropo binario positivo hierve a 71.6°C (160.9°F) y contiene 8% en peso de agua. Posteriormente, en 1932, el acetato de *n*-propilo fue sustituido por el dicloruro de etileno y después, se propuso el acetato de *n*-butilo. El ácido acético producido por la oxidación de los hidrocarburos se puede purificar, mediante destilación azeotrópica con benceno. En una patente de Null (U. S. Patent 3 335 179, Aug. 8, 1967) la separación involucra la remoción del ácido fórmico y las impurezas de agua del ácido acético y se basa en la formación de los azeótropos binarios [ácido fórmico - benceno, 71.1°C (160.0°F), con 31% en peso de ácido fórmico; agua-benceno, 69.25°C (156.7°F), con 8.8% en peso de benceno; y ácido acético-benceno, 80.1°C (176.2°F), que contiene 2% en peso de ácido acético].

Young [J. Chem. Soc. Trans., 81, 707 (1902)] describió un proceso por el cual, el etanol que contiene agua se deshidrata, mediante la adición de benceno como arrastrador o solvente. El benceno forma con el etanol y el agua un azeótropo ternario heterogéneo positivo, cuya razón de etanol a agua es más elevada que la del azeótropo de etanol-agua. Este azeótropo ternario hierve a 64.86°C (148.7°F) y contiene, en base peso, 74.1% de benceno, 18.5% de etanol y 7.4% de agua. Las composiciones y temperaturas de ebullición de los dos azeótropos binarios son 32.4% en peso de etanol-benceno a 68.24°C (154.8°F) y etanol con 4% en peso de agua a 78.15°C (172.7°F). El azeótropo se obtiene en el destilado y el etanol puro es el producto de los fondos.

A pesar de que existe un método simple y eficiente para la deshidratación del etanol, se presentan dificultades tecnológicas para realizar el proceso a gran escala, especialmente la separación de las dos fases líquidas, debido a pequeñas diferencias en sus densidades y un fenómeno desfavorable de tensión superficial. Para mejorar este proceso, Guinot [Comptes Rendus, 176, 1623 (1923)] propuso la adición al benceno de una fracción de la gasolina, cuya temperatura de ebullición está entre 101 y 102°C (214 y 216°F). De hecho, no existen hidrocarburos que hiervan en ese intervalo de temperatura. Incluso, si existieran, no serían agentes adecuados para la deshidratación del etanol. El intervalo de la temperatura de ebullición de la fracción adecuada de gasolina es 93 a 99°C (199 a 210°F). Por lo tanto, la deshidratación del etanol es una operación eficiente, debido a la formación de una serie de heteroazeótropos cuaternarios positivos, que contienen benceno, etanol, agua e hidrocarburos (parafínicos y nafténicos), con puntos de ebullición que varían entre 93 y 99°C (199 y 210°F). En este caso, se utilizó por primera vez un agente azeotrópico policomponente para la separación. La presión tiene un efecto considerable sobre la razón agua-etanol, en el azeótropo ternario de benceno-etanol-agua. Por ejemplo, Karpinski y Swietoslawski [Comptes Rendus, 198, 2166 (1934)] informan que las razones molares de agua a etanol, a 101.3, 1013 y 2026 kPa (1, 10 y 20 atm) son 0.4, 0.51 y 0.64, respectivamente.

El etanol también se puede deshidratar, utilizando tricloroetileno como solvente. Sin embargo, el etanol que sale por los fondos contiene

FIG. 13-69 Especific

parte del solvente, q
cional. En la figura

En muchos casos
la destilación es indi
demostrado que la i
miento considerabl
trán de carbón de al
taleno se puede int
Swietoslawski (op.

DISEÑO DE CC AZEOTRÓPIC

Los procedimientos
son iguales a los mé

carburos H contiene queda entre el bendiagrama. La acetona. El destilado es el se encuentra a la iztán constituidos por ziones combinadas a rsección de las dos e balance de materia nes, respectivamen- respecto a la alimen- $/AT$.

o negativo, que hieroformo. Un posible que forma un azeó- a 39.3°C (102.7°F)

os ácidos alifáticos, po con el agua. Sin tabla 13-1, se obser- ficial. El dicloruro de , utilizado a gran es- zeótropo binario po- peso de agua. Poste- re sustituido por el tado de n -butilo. El rocarburos se puede eno. En una patente paración involucra la a del ácido acético y [ácido fórmico - ben- fórmico; agua-hence- no; y ácido acético- u de ácido acético]. lescribió un proceso ata, mediante la adi- enceno forma con el o positivo, cuya ra- zeótropo de etanol- 148.7°F) y contiene, y 7.4% de agua. Las s dos azeótropos bi- 58.24°C (154.8°F) y °F). El azeótropo se icto de los fondos. te para la deshidrata- as para realizar el pro- as dos fases líquidas, n fenómeno desfavore- so, Guinot (*Comptes* ceno de una fracción tre 101 y 102°C (214 rvan en ese intervalo ntes adecuados para eratura de ebullición 199 a 210°F). Por lo eficiente, debido a la narios positivos, que parafínicos y nafténi- 99°C (199 y 210°F). zeotrópico policom- jo considerable sobre enceno-etanol-agua. Rendus, 198, 2166 ia a etanol, a 101.3, 54, respectivamente. ando tricloroetileno i los fondos contiene

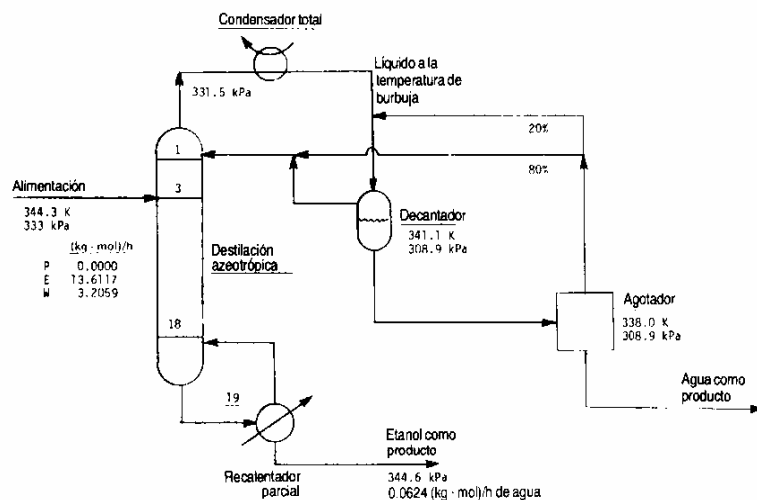


FIG. 13-69 Especificaciones para el proceso de destilación azeotrópica, en el que se separan etanol del agua, utilizando pentano como solvente.

parte del solvente, que debe eliminarse, mediante una destilación adicional. En la figura 13-62 aparece un proceso con n -pentano.

En muchos casos se opina que la presencia de varios azeótropos en la destilación es indeseable y no está suficientemente justificada. Se ha demostrado que la azeotropía se puede explotar, para lograr un rendimiento considerablemente mayor de algunos componentes de alquitrán de carbón de alta temperatura. Por ejemplo, el rendimiento de naptaleno se puede incrementar de 35 hasta 90-93%, según lo informó Swietoslawski (*op. cit.*, 1959).

DISEÑO DE COLUMNAS DE DESTILACIÓN AZEOTRÓPICA

Los procedimientos básicos de cálculo para la destilación azeotrópica son iguales a los métodos rigurosos, utilizados para la destilación sim-

ple, que se describieron con anterioridad. Sin embargo, el diseño es hasta cierto punto más complejo, por las variables adicionales que resultan de la alimentación adicional. Deben especificarse tanto la razón de entrada del solvente. A pesar de que en la mayor parte de los casos parece mejor introducir el arrastrador o solvente en la sección superior de la columna, esta generalización es bastante peligrosa.

Si se utiliza un programa para computadora, con objeto de realizar los cálculos, éste debe poder predecir y calcular la separación de las fases, si se forma un heteroazeótropo. Por lo general, es necesario utilizar un método de corrección simultánea o alguna otra técnica en que se considere específicamente la influencia de la composición y temperatura sobre los coeficientes de actividad en la fase líquida, para obtener la convergencia de los cálculos. Incluso así, pueden encontrarse concentración de pendientes y perfiles de temperatura, que hagan lenta la convergencia. En general, la destilación azeotrópica representa una prueba severa de los algoritmos para computadora, en el cálculo riguroso de la destilación.

TABLA 13-25 Resultados de la convergencia para la columna de destilación azeotrópica que aparece en la figura 13-69

Etapa	Temperatura, K	Velocidad (hg·mol)/h		Fracciones mol en el vapor		Fracciones mol en el líquido	
		Vapor	Líquido	P	W	P	W
Reflujo	326.6		32.2697			0.6990	0.2350
1	333.9	35.4008	33.0	0.638	0.303	0.830	0.0521
2	341.3	36.1	34.6	0.758	0.135	0.842	0.0167
3	343.0	37.8	51.8	0.771	0.0985	0.573	0.0564
4	344.4	38.1	52.3	0.778	0.0749	0.581	0.0383
5	345.7	38.6	52.8	0.786	0.0502	0.588	0.0232
6	346.7	39.1	53.1	0.794	0.0297	0.593	0.0128
7	347.4	39.4	53.0	0.798	0.0157	0.586	0.00675
8	348.4	39.3	51.4	0.790	0.00751	0.538	0.00392
9	352.2	37.7	46.0	0.732	0.00369	0.338	0.00396
10	367.1	32.3	42.8	0.482	0.00371	0.0754	0.00542
11	382.0	29.1	44.2	0.111	0.00583	0.0106	0.00580
12	385.1	30.5	44.6	0.0153	0.00635	0.00135	0.00580
13	385.6	30.9	44.6	0.00195	0.00635	0.00017	0.00574
14	385.7	31.0	44.6	0.00025	0.00626	0.00002	0.00565
15	385.8	31.0	44.7	0	0.00613	0	0.00553
16	385.9	31.0	44.7	0	0.00596	0	0.00538
17	385.9	31.0	44.7	0	0.00574	0	0.00518
18	386.0	31.0	44.7	0	0.00545	0	0.00491
19	386.1	31.0	13.6736	0	0.00506	0	0.00456

En la actualidad, gracias a la disponibilidad de códigos para computadora razonablemente confiables se puede realizar una investigación a fondo de los puntos de entrada de la alimentación y el solvente. Dado que se manejan soluciones líquidas no ideales, la precisión de las correlaciones para los coeficientes de actividad es básica. Además, para la mayor parte de los casos, en los balances de energía se deben considerar los calores de mezclado.

Ejemplo 9: Cálculo de destilación azeotrópica Utilice un método riguroso para calcular la temperatura de la etapa y las velocidades de flujo de las interetapas para el proceso de destilación azeotrópica, que aparece en la figura 13-69, en el cual se utiliza pentano (P) como arrastrador, para formar, con el etanol (E) y el agua (W) un azeótropo ternario heterogéneo y positivo, que tiene una razón más elevada de agua a etanol que la mezcla azeotrópica de agua-etanol, alimentada a la torre de destilación azeotrópica. Las especificaciones mostradas en la figura 13-69, incluyen el contenido de agua en el producto (etanol), la fracción de la parte superior, procedente del separador, que se envía directamente como reflujo a la columna de destilación azeotrópica, cuyos requerimientos de platos teóricos y la temperatura del decantador aparecen en la figura antes mencionada. Se establecen las presiones del proceso [superiores a 303.9 kPa (3 atm)] para permitir que el vapor de la parte superior de la columna de destilación azeotrópica se condense totalmente. El separador no está modelado en forma rigurosa, pero se supone que proporciona una separación casi perfecta del destilado líquido a 64°C (147°F).

Los cálculos se realizaron con el programa PROCESSsm, elaborado por Simulation Sciences, Inc., de Fullerton, California, utilizando 1) la rutina rigurosa de destilación, para modelar la columna de 18 platos y el recalentador parcial, 2) la rutina del intercambiador de calor, para modelar el condensador total de la parte superior, con la salida del condensado a la temperatura de burbujeo, 3) rutina de evaporación instantánea en tres fases, para modelar el decantador, que separa el azeótropo casi heterogéneo en dos fases líquidas en equilibrio, 4) la rutina del componente separador, para modelar el balance de materia específico para el separador y 5) los mezcladores y un separador, para modelar el mezclado y la división de la corriente. Los coeficientes de la fase líquida se calcularon con base en la ecuación de van Laar modificada, según lo analizaron Black y cols. (*Extractive and Azeotropic Distillation*, Advances in Chemistry ser. 115, American Chemical Society, Washing-

ton, 1972, p. 64). Para iniciar los cálculos es necesario proporcionar las condiciones iniciales de las velocidades de flujo de los componentes, al menos en una corriente, para cada uno de los dos circuitos de recirculación. La alimentación al decantador es común a ambos circuitos y por consiguiente, es una selección adecuada. Las condiciones iniciales, en kilogramos mol por hora fueron (P) 25.0, (E) 3.0, y (W) 7.5 [en (lb·mol)/h, (P) 55.0, (E) 6.6 y (W) 16.5].

En la tabla 13-25 aparecen los resultados de la convergencia, para la torre de destilación azeotrópica y el recalentador parcial, exclusivamente, dados para cada una de las etapas teóricas. Como se puede observar, las temperaturas y composiciones de las etapas sólo cambian ligeramente, desde el recalentador hasta la etapa 13. En esta zona, la concentración de pentano se incrementa, desde un valor despreciable hasta una fracción mol en el líquido, inferior a 0.02%. De la etapa 13 a la 8, la concentración de pentano se incrementa rápidamente, hasta cantidades apreciables, tanto en las fases de vapor, como de líquido en equilibrio y la temperatura disminuye con mayor rapidez. De la etapa 8 a la entrada de la alimentación, en la etapa 3, la temperatura disminuye en unos cuantos kelvins, en tanto que la fracción mol de agua en el líquido se incrementa rápidamente de 0.00392 a 0.0564. Cambios bastante drásticos se presentan arriba de la entrada de la alimentación. Los resultados finales de convergencia, para el decantador que opera a 341.1 K (614°R) y 308.9 kPa (44.8 lbf/in²) son

Componente	(kg·mol)/h		
	Alimentación al decantador	Fase enriquecida en orgánico	Fase rica en agua
Pentano	22.5568	22.5487	0.0081
Etanol	2.3962	1.0636	1.3326
Agua	12.5821	0.1005	12.4816
	37.5351	23.7128	13.8223

NOTA: Para convertir (kg·mol)/h a (lb·mol)/h, multiplíquese por 2.20.

Las cargas del condensador total y recalentador parcial son 1116.5 y 1135.0 MJ/h (587 900 y 597 000 Btu/h), respectivamente.

DESTILACIÓN DEL PETRÓLEO Y MEZCLAS COMPLEJAS

Introducción A pesar de que al petróleo se aplican los principios de la destilación de multicomponentes, al igual que al petróleo crudo sintético y a otras mezclas complejas, este tema merece consideración especial, por los siguientes motivos:

1. Dichas alimentaciones tienen una composición excesivamente compleja y constante, en el caso del petróleo, de muchos tipos diferentes de hidrocarburos y quizá de compuestos orgánicos e inorgánicos. El número de átomos de carbono en los componentes puede variar desde 1 hasta más de 50, por consiguiente los compuestos pueden tener temperaturas de ebullición, a presión atmosférica, que varían entre -162°C (-259°F) hasta más de 538°C (1000°F). En un intervalo dado de puntos de ebullición el número de compuestos diferentes que muestran pequeñas diferencias en la volatilidad se multiplican rápidamente, al incrementarse la temperatura de ebullición. Por ejemplo, 16 de los 18 isómeros del octano tienen una temperatura de ebullición que se encuentra dentro de un intervalo de sólo 12°C (22°F).

2. Los productos de la destilación de mezclas complejas son, en sí, mezclas complejas. El carácter y los rendimientos de estos productos varía considerablemente y depende de la fuente de alimentación. Incluso los petróleos crudos del mismo sitio pueden mostrar grandes variaciones.

3. La escala de operaciones de destilación del petróleo es, por lo general, grande y como lo analizan en detalle Nelson (*Petroleum Refinery Engineering*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1958) y Watkins (*Petroleum Refinery Distillation*, 2d ed., Gulf, Houston, 1979) dichas operaciones son comunes en varios procesos de refinación del petróleo, que incluyen: la destilación a presión atmosférica del petróleo crudo, la destilación al vacío de los fondos residuales obtenidos de la destilación a presión atmosférica, el fraccionamiento principal de los

efluentes gaseosos, procedentes del craqueo catalítico de varias fracciones del petróleo y el fraccionamiento principal de los efluente procedentes de la cocción térmica de varias fracciones del petróleo. Estas destilaciones se realizan en grandes equipos, que pueden consumir grandes cantidades de energía. Por lo tanto, la optimización del diseño y la operación es muy importante y con frecuencia, da por resultado configuraciones del equipo relativamente complejas.

Caracterización del petróleo y sus fracciones A pesar de que se ha progresado mucho en la identificación de las especies químicas presentes en el petróleo, por lo general, es suficiente para el diseño y análisis de la operación de la planta de destilación la caracterización del petróleo y sus fracciones, por medio de la gravedad, las curvas de destilación de laboratorio, el análisis de los componentes de los fondos ligeros y el análisis de los tipos de hidrocarburos presentes en los extremos intermedios y pesados. A partir de estos datos, como se examina en el *Technical Data Book—Petroleum Refining* [American Petroleum Institute (API), Washington] se han determinado cinco puntos de ebullición diferentes en promedio y un índice de parafinicidad *D*, que se pueden utilizar para el cálculo de las propiedades físicas de las mezclas complejas, mediante varias correlaciones aceptadas, cuyo uso se explicará en detalle y se ejemplificará. Muchas otras propiedades o atributos característicos se pueden medir, de acuerdo con las pruebas bien especificadas de la ASTM, entre ellas, el contenido de azufre, punto de vaciamiento, contenido de agua y sedimento, contenido de sales y metales, la presión de vapor de Reid, la viscosidad Saybolt Universal, el punto de anilina y número de octanos, el punto de congelamiento y de nube, la temperatura de humo, los índices de refracción, diesel y octano, el número de neutralización, el contenido de cera y carbón y la penetración. Pero estos atributos son de menor interés, para

TABLA 13-26 P

N₂

ASTM (atmosférica)

ASTM [Al vacío, a n

TBP [atmosférica o l

TBP simulado (crom

EFV (atmosférica, s

*Nelson, *Petroleum*

^b Ibid. pp. 104-105

este caso, aunque la ciertos valores espe

La gravedad del mide, mediante la p 1298 y se informa c a 60°F (15.6°C) y re te, como la graveda

Grav

Por consiguiente, e parte de los petróle gravedad API, que pentano y más liger más.

La volatilidad de función de una o n resumen en la tabla tilaciones intermit involucran el equiv sin reflujo, salvo el tico de la prueba D1 Engler con calenta tiene un termómetro de la temperatura d condensador inclin liza el refrigerante i ción del destilado. i ción del vástago, similares son la pru de Engler.

En la prueba am matraz una muestra para producir la pri condensador de tub turalza de la muea vapor, como el punt tinuo a una velocic muestra en la probe registra la temperat peraturas sucesiva muestra recuperad la velocidad de cal de 4 a 5 ml por min se incrementa, si es vapor, a la que se t calentamiento, dur cuperación se infor probeta. Cualquie porcentaje de resi

proporcionar las conjunciones, al menos en una. La alimentación al azar es una selección adecuada fueron (P) 25.0, (E) 5).

ngencia, para la torre de ramente, dados para ca- nes temperaturas y como el recalentador hasta la rementa, desde un valor o a 0.02%. De la etapa damente, hasta cantidad en equilibrio y la 8 a la entrada de la alio- nos cuantos kelvins, en- menta rápidamente de- itan arriba de la entrada ica, para el decantador

da	Fase rica en agua
	0.0081
	1.3326
	12.4816
	13.8223

liquece por 2.20.

ial son 1116.5 y 1135.0

ilítico de varias fracciones de los efluentes provenientes del petróleo. Estas se pueden consumir para la limpieza y desinfección del diseño, da por resultados satisfactorios.

A pesar de que se han
pecies químicas pre-
para el diseño y aná-
caracterización del
ad, las curvas de des-
nentes de los fondos
presentes en los ex-
tos, como se exami-
ng [American Petro-
cand cinco puntos de
parafinicidad D , que
se físicas de las mez-
eptadas, cuyo uso se
otras propiedades o
erdo con las pruebas
contenido de azufre,
mento, contenido de
tosidad Saybolt Uni-
el punto de congela-
índice de refracción,
contenido de cera y
menor interés, para

TABLA 13-26 Pruebas de destilación de laboratorio

Nombre de la prueba	Referencia	Aplicación principal
ASTM (atmosférica)	ASTM D 86	Fracciones o productos del petróleo, que incluyen las gasolinas, combustibles para turbinas, naftas, querosenas, aceite para gas de alumbrado, destilados de aceites combustibles y solventes que no tienden a descomponerse cuando se evaporan a 760 mm Hg.
ASTM [Al vacío, a menudo 10 torr (1.3 kPa)]	ASTM D 1160	Fracciones o productos pesados del petróleo, que tienden a descomponerse en la prueba ASTM D 86, pero pueden evaporarse parcial o totalmente a una temperatura máxima de líquido de 750 °F (400 °C) y a presiones hasta de 1.0 torr (0.13 kPa).
TBP [atmosférica o 10 torr (1.3 kPa)]	Nelson* ASTM D 2892	Fracciones del crudo y del petróleo
TBP simulado (cromatografía de gas)	ASTM D 2887	Fracciones del crudo y del petróleo
FEV (atmosférica, sobreatmosférica o subatmosférica)	Nelson*	Fracciones del crudo y del petróleo

*Nelson, *Petroleum Refinery Engineering*, pp. 95-99, McGraw-Hill, New York, 1958.

[†] Ibid, pp. 104-105

este caso, aunque las alimentaciones y los productos tengan que cubrir ciertos valores especificados de los atributos.

La gravedad del petróleo crudo o sus fracciones por lo general se mide, mediante la prueba ASTM D 287 o su equivalente, la ASTM D 1298 y se informa como la gravedad específica (SG) 60/60°F [medida a 60°F (15.6°C) y referida al agua a 60°F (15.6°C)] o, más comúnmente, como la gravedad API, que se define como

$$\text{Gravedad API} = 141.5 / (\text{SG}_{60/60^\circ\text{F}}) - 131.5 \quad (13-142)$$

Por consiguiente, el agua tiene una gravedad API de 10.0 y la mayor parte de los petróleos crudos y sus fracciones tienen valores para la gravedad API que varían entre 10 y 80. Los hidrocarburos ligeros (n-pentano y más ligeros) tienen valores para la gravedad API de 92.8 o más.

La volatilidad del petróleo crudo y sus fracciones se caracteriza en función de una o más pruebas de destilación del laboratorio, que se resumen en la tabla 13-26. Las pruebas ASTM D 86 y D 1160 son destilaciones intermitentes de laboratorio razonablemente rápidas, que involucran el equivalente de aproximadamente una etapa de equilibrio sin reflujo, salvo el debido a la pérdida de calor. El aparato característico de la prueba D 86 aparece en la figura 13-70 y consta de un matraz Engler con calentamiento y una capacidad de 100 a 125 ml, que contiene un termómetro calibrado para el intervalo adecuado de medición de la temperatura del vapor, a la entrada del tubo del condensador, un condensador inclinado de bronce en un baño de enfriamiento, que utiliza el refrigerante adecuado y una probeta graduada, para la recolección del destilado. A la lectura de temperatura no se le aplica la corrección del vástago. Las pruebas relacionadas que utilizan aparatos similares son la prueba D 216 para la gasolina natural y la destilación de Engler.

En la prueba ampliamente utilizada ASTM D 86, se introduce al matraz una muestra de 100 ml y se calienta a una velocidad suficiente para producir la primera gota de destilado, en el extremo inferior del condensador de tubo, durante 5 a 15 minutos, que dependen de la naturaleza de la muestra. En ese instante, se registra la temperatura del vapor, como el punto inicial de ebullición (IBP). El calentamiento continuo a una velocidad tal que el tiempo transcurrido desde el punto inicial de ebullición hasta la recuperación de 5% del volumen de la muestra en la probeta sea de 60 a 75 s. En este instante, nuevamente se registra la temperatura del vapor. A continuación, se registran las temperaturas sucesivas del vapor, desde 10 hasta 90% del volumen de muestra recuperado, a intervalos de 10, y al 95% de recuperación, con la velocidad de calentamiento ajustada de tal forma que se recolecten de 4 a 5 ml por minuto. Al 95% de recuperación, la flama del mechero se incrementa, si es necesario, para lograr una temperatura máxima del vapor, a la que se conoce como el punto final (EP) y se continua el calentamiento, durante tres a cinco minutos más. El porcentaje de recuperación se informa como el porcentaje máximo recuperado en la probeta. Cualquier residuo que quede en el matraz se informa como el porcentaje de residuo y la diferencia a 100 ml, es decir, la suma de los

porcentajes recuperado y el residuo se informa como el porcentaje de pérdida. Si la presión de la prueba fue distinta a 101.3 kPa (760 torr), las lecturas de temperatura se pueden corregir por el efecto de la presión, mediante la ecuación de Sidney Young, que para grados Fahrenheit es

$$T_{760} = T_p + 0.00012(760 - P)(460 + T_p) \quad (13-143)$$

También se puede aplicar otra corrección por presión para el porcentaje de pérdida, como se describe en el método de prueba ASTM.

Los resultados de una prueba característica de destilación ASTM, para una gasolina de automóviles aparecen en la tabla 13-27, en la que las temperaturas ya se corrigieron, para una presión de 101.3 kPa (760

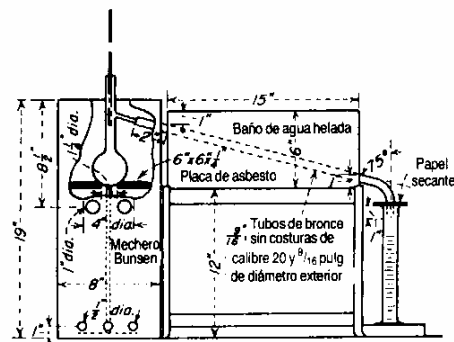
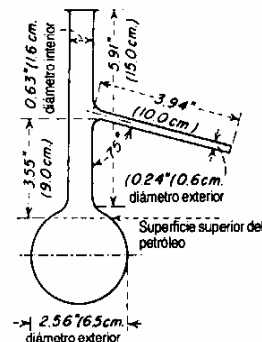


FIG. 13-70 Aparato de destilación ASTM; un detalle del alambique se muestra en la figura superior.

TABLA 13-27 Resultados característicos de la prueba ASTM D 86, para la gasolina de automóviles, a una presión de 760 torr (101.3 kPa)

Base recuperada en porcentaje (como se midió)			Base evaporada en porcentaje (corregida)		
Porcentaje recuperado	T, °F	Porcentaje evaporado	Porcentaje evaporado	T, °F	Porcentaje recuperado
0 (IBP)	98	1.5	1.5	98	0 (IBP)
5	114	6.5	5	109	3.5
10	120	11.5	10	118	8.5
20	150	21.5	20	146	18.5
30	171	31.5	30	168	28.5
40	193	41.5	40	190	38.5
50	215	51.5	50	212	48.5
60	243	61.5	60	239	58.5
70	268	71.5	70	264	68.5
80	300	81.5	80	295	78.5
90	340	91.5	90	334	88.5
95	368	96.5	95	360	93.5
EP	408		408		(EP)

NOTA: Porcentaje recuperado = 97.5; porcentaje residual = 1.0; porcentaje de pérdida = 1.5. Para convertir grados Fahrenheit a Celsius, °C = (°F - 32)/1.8.

torr). Por lo general, se supone que el porcentaje de pérdida corresponde a los incondensables volátiles, que destilan al principio de la prueba. En este caso, los valores del porcentaje recuperado, que aparecen en la tabla 13-27 no corresponden a los valores del porcentaje evaporado, que desde el punto de vista científico, tienen un valor mayor. Por consiguiente, es común ajustar las temperaturas siguiendo un procedimiento de interpolación lineal dado por el método de prueba ASTM, para obtener las temperaturas corregidas en función del porcentaje evaporado, a intervalos estándar, como se incluye en la tabla 13-27. En el ejemplo, las correcciones no son grandes, porque la pérdida fue solamente 1.5% en volumen.

A pesar de que la mayor parte del petróleo crudo se puede calentar hasta 600°F (316°C) sin un craqueo apreciable, cuando las temperaturas de la prueba ASTM exceden a 475°F (246°C) pueden desarrollarse vapores, lo cual indica descomposición, que puede hacer que las lecturas del termómetro sean bajas. En este caso, se aplica la siguiente corrección atribuida a S.T. Hadden:

$$\Delta T_{\text{corr}} = 10^{-1.587 + 0.004735T}$$

donde

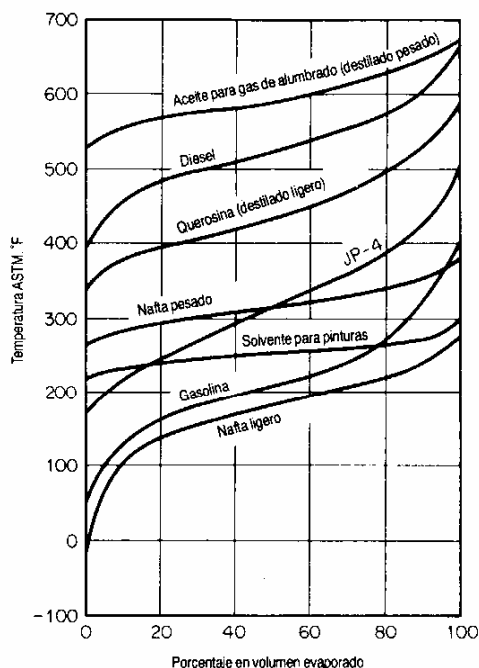
T = temperatura medida, °F

ΔT_{corr} = corrección que debe sumarse a T , °F

A 500 y 600°F (260 y 316°C), las correcciones son 6 y 18°F (3.3 y 10°C), respectivamente.

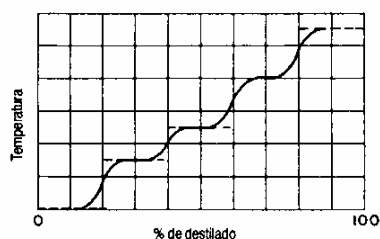
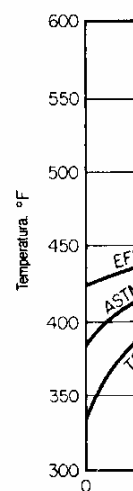
Como lo analizó Nelson (*op. cit.*), virtualmente no ocurre fraccionamiento en la destilación de la prueba ASTM. En consecuencia, los componentes de la mezcla destilan uno por uno, en el orden de sus puntos de ebullición, pero como mezclas con temperaturas de ebullición sucesivamente más elevadas. El IBP, EP y los puntos intermedios tienen poca significancia teórica y de hecho, en la muestra se encuentran presentes componentes que hierven abajo del IBP y a una temperatura mayor que el EP. Aun así, dado que las pruebas de destilación ASTM se pueden realizar en forma rápida y han sido satisfactoriamente automatizadas, sólo requieren de una pequeña muestra y se pueden reproducir con facilidad y se utilizan ampliamente para las comparaciones y como base para las especificaciones de un gran número de productos y compuestos intermedios del petróleo, que incluyen muchos solventes y gasolinas. En la figura 13-71 aparecen las curvas ASTM características para dichos productos.

Los datos de las pruebas de destilación en el punto verdadero de ebullición (TBP) proporcionan bases teóricas para una mejor caracte-

**FIG. 13-71** Curvas de destilación representativas de la Prueba ASTM D 86.

rización. Si la muestra contiene compuestos, cuyas diferencias en los puntos de ebullición son moderadas, como por ejemplo, una gasolina ligera que contiene hidrocarburos ligeros (es decir, isobutano, *n*-butano, isopentano, etc.), una gráfica de la temperatura del destilado del vapor de la parte superior contra el porcentaje de destilado en una prueba TBP aparece en forma escalonada, como se aprecia en la figura 13-72. Sin embargo, si la muestra tiene un intervalo promedio de los puntos de ebullición más elevado, cuando se incrementa el número de isómeros con temperaturas de ebullición cercanas, la curva del TBP se vuelve uniforme (sin escalones) como se muestra en la figura 13-73. Dado que el grado de separación en las pruebas de la destilación TBP es más elevado que en una prueba de destilación ASTM, para la prueba TBP, el IBP es menor y el EP es más elevado, en comparación con el método ASTM, como se muestra en la figura 13-73.

No se ha aceptado un método estándar para la prueba de destilación en el laboratorio TBP. En su lugar, como lo analiza Nelson (*op. cit.*, pp.

**FIG. 13-72** Variación de la temperatura de ebullición con el porcentaje destilado en la destilación de punto verdadero de ebullición de hidrocarburos ligeros.**FIG. 13-73** Comparación de curvas de destilación para querosina.

95-99), el equipo de fraccionamiento por destilaciones TBP y razones de reflujo prueba ASTM D 28 teóricas y una razón de reflujo mínima. El destilado es variable. La prueba ASTM D 28 se realiza a 760 torr o con un vacío de 0.067 kPa. Los resultados de la prueba ASTM D 28 se comparan con los resultados de la prueba TBP (1 Book—Petroleum Products, pp. 1187-1188). Estos incluyen los términos del factor de corrección.

donde T_b representa el promedio aritmético de los puntos de ebullición de los componentes de la muestra. Los valores de T_b para los componentes de la muestra son 12.49, 10.99 y 9.73. Un movimiento hacia la izquierda en la curva de destilación de la prueba TBP indica una muestra de petróleo más ligera.

Un análisis de las curvas TBP y las curvas ASTM (pp. 89-90) se muestra bastante consistente. La curva de destilación de la prueba TBP (760 torr) es bastante consistente con la curva de destilación de la prueba ASTM (760 torr). Las curvas de destilación de los petróleos crudos son bastante consistentes con las curvas de destilación de los petróleos refinados.

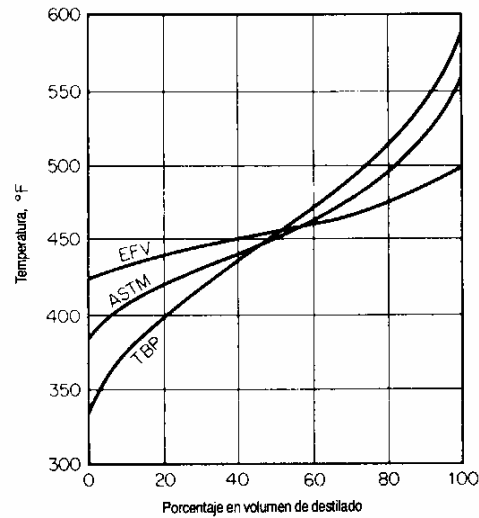
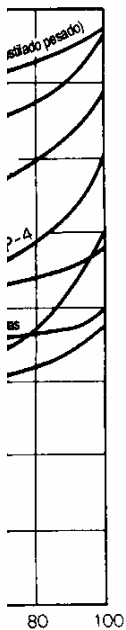


FIG. 13-73 Comparación de las curvas de destilación ASTM, TBP y EFV para querosina.

95-99), el equipo de destilación intermitente que puede lograr un buen fraccionamiento por lo general se considera adecuado. En general, las destilaciones TBP se realizan en columnas con 15 a 100 etapas teóricas y razones de reflujo de 5 o más. Por consiguiente, el nuevo método de prueba ASTM D 2892, que involucra una columna con 14 a 17 etapas teóricas y una razón de reflujo de 5 cubre básicamente los requerimientos mínimos. El destilado puede recolectarse a una velocidad constante o variable. La operación se puede realizar a una presión de 101.3 kPa (760 torr) o con vacío, aplicado en la parte superior de la columna, del orden de 0.067 kPa (0.5 torr), para las fracciones con alto punto de ebullición. Por lo general, la presión de operación es 1.3 kPa (10 torr). Los resultados de la operación al vacío se extrapolan hasta 101.3 kPa (760 torr) mediante la correlación de Maxwell y Bonner [Ind. Eng. Chem., 49, 1187 (1957)], que se detalla en el API Technical Data Book—Petroleum Refining (op. cit.) y en el método de prueba ASTM D 2892. Estos incluyen una corrección, debida a la naturaleza de la muestra (contenido de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos), en términos del factor de caracterización UOP, el UOP-K está dado por

$$\text{UOP-K} = (T_m)^{1/3} / \text{SG} \quad (13-144)$$

donde T_m representa el punto medio promedio de ebullición, R , que es el promedio aritmético del punto molar promedio de ebullición y del punto cúbico volumétrico promedio de ebullición. Los valores del UOP-K para el *n*-hexano, 1-hexeno, ciclohexeno y benceno son 12.82, 12.49, 10.99 y 9.73, respectivamente. Por lo tanto, las parafinas que tienen valores menores de gravedad específica tienden a tener valores elevados y los aromáticos tienden a tener valores menores del UOP-K. Un movimiento hacia la estandarización internacional del TBP aparece en Vercier y Mouton [Oil Gas J., 77(38), 121 (1979)].

Un análisis del petróleo crudo siempre incluye un juego completo de curvas TBP y gravedad API del crudo. Como lo analizó Nelson (op. cit., pp. 89-90) y se muestra en la figura 13-74, existe una correlación bastante consistente (basada en más de 350 curvas de destilación) entre la curva de destilación TBP y la de gravedad API del crudo, a 101.3 kPa (760 torr). Las excepciones no correlacionadas en la figura 13-74 son los petróleos crudos con un elevado contenido de parafinas o naftenos.

Una opción a la destilación TBP, cuyo uso se está diseminando considerablemente es la destilación simulada, mediante la cromatografía

de gas. Como lo describieron Green, Schmauch y Worman [Anal. Chem., 36, 1512 (1965)] y Worman y Green [Anal. Chem., 37, 1620 (1963)] el método es equivalente a una destilación TBP, con 100 platos teóricos, es muy rápido, reproducible, fácil de automatizar, sólo requiere un microlitro de muestra y puede definir mejor los puntos de ebullición inicial y final. El método de prueba estándar ASTM D 2887 se basa en dicha destilación simulada y se puede aplicar a muestra que tengan un intervalo de puntos de ebullición mayor a 55°C (100°F), para determinaciones de temperaturas tan elevadas como 538°C (1000°F). En forma característica, la prueba se realiza con un cromatógrafo de gas, que tenga un detector de conductividad térmica, una capacidad programada de temperaturas, helio o hidrógeno como gas portador y una columna empacada con hule de goma de silicón, sobre ladrillo refractario triturado o tierra diatomácea como soporte.

Es importante observar que la destilación simulada no siempre separa los hidrocarburos en el orden de sus puntos de ebullición. Por ejemplo, los compuestos del tipo anillo múltiple con temperaturas de ebullición elevadas pueden separarse antes que las parafinas normales (utilizadas como estándar de calibración) con el mismo punto de ebullición. La cromatografía de gas también se usa en el método de prueba ASTM D 2427 para determinar en forma cuantitativa los hidrocarburos que van desde el etano hasta el pentano.

Un tercer tipo fundamental de destilación de laboratorio, que es el más tedioso de los tres tipos de destilaciones, es la destilación con evaporación instantánea de equilibrio (EFV), para el que no existe prueba estándar. La muestra se calienta de tal manera que todo el vapor producido permanezca en contacto con todo el líquido restante, hasta que se alcanza la temperatura deseada, a una presión establecida. En estas condiciones se registra el porcentaje del volumen evaporado. Para determinar la curva total de evaporación instantánea, se realizan una serie de corridas a una presión fija, en un intervalo de temperatura suficiente, para cubrir el intervalo de evaporación desde 0 hasta 100%. Como se observa en la figura 13-73, la separación de los componentes que se logra con la destilación EFV es menor que la obtenida en las pruebas de destilación ASTM o TBP. Los puntos de ebullición inicial y final de la destilación EFV son el punto de burbuja y el de rocío, respectivamente. Si se desea, se pueden establecer las curvas EFV, para una serie de presiones.

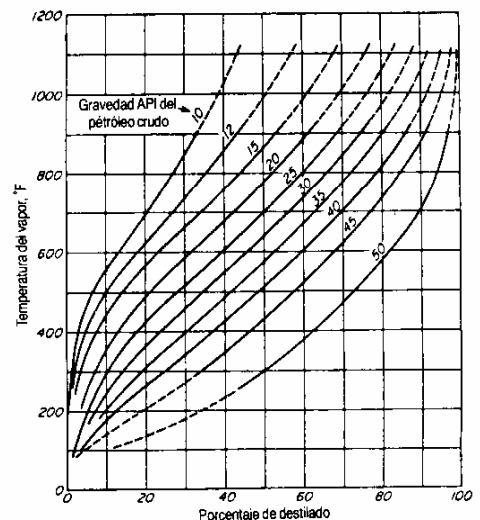
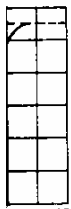


FIG. 13-74 Curvas de destilación, basadas en el punto de ebullición verdadero promedio, para los petróleos crudos. (Fuente: W. C. Edmister, Applied Hydrocarbons Thermodynamics, vol. 1, 1st. ed., © 1961 Gulf Publishing Co., Houston, Texas. Reproducido con autorización. Todos los derechos reservados.)

Prueba ASTM D 86.

Las diferencias en los amplitud, una gasolina, isobutano, *n*-butano del destilado del destilado en una prueba en la figura 13-73, el promedio de los puntos de la curva del TBP se en la figura 13-73. La destilación TBP ASTM, para la prueba comparación con el 3.

Prueba de destilación Nelson (op. cit., pp.



con el porcentaje de destilación de hidrocarburos ligeros.

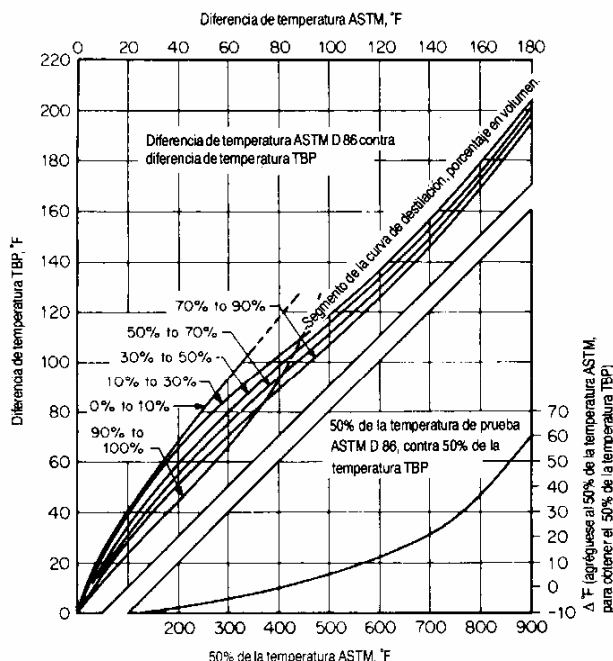


FIG. 13-75 Relación entre las curvas de destilación ASTM y TBP. (Fuente: W. C. Edmister, *Applied Hydrocarbon Thermodynamics*, vol. 1, 1ª ed., © 1961 Gulf Publishing Co., Houston, Texas. Reproducido con autorización. Todos los derechos reservados.)

Dado el tiempo y los gastos involucrados en la realización de las pruebas de laboratorio de los tres tipos de destilaciones básicas, es muy común el uso de correlaciones empíricas, para estimar las otras dos curvas de destilación, cuando no se dispone de las curvas ASTM, TBP o EFV. Las correlaciones preferidas, dadas en el *API Technical Data Book—Petroleum Refining* (op. cit.) se basan en las investigaciones de Edmister y Pollock [*Chem. Eng. Prog.*, **44**, 905 (1948)], Edmister y Okamoto [*Pet. Refiner*, **38**(8), 117 (1959); **38**(9), 271 (1959)], Maxwell [*Data Book on Hydrocarbons*, Van Nostrand, Princeton, N.J., 1950] y Chu y Staffel [*J. Inst. Pet.*, **41**, 92 (1955)]. Debido a la falta de datos suficientes, precisos y consistentes, sobre los que se pueden desarrollar las correlaciones, éstas son, cuando mucho, primeras aproximaciones y deben utilizarse con cuidado. Además, no se pueden aplicar a las mezclas que sólo contienen unos cuantos componentes, con puntos de ebullición muy diferentes. Quizás, la correlación más útil es la que aparece en la figura 13-75, para convertir las pruebas de destilación ASTM D 86 a las pruebas TBP, para las fracciones del petróleo a 101.3 kPa (760 torr). En el método de prueba ASTM D 2889 se presenta una técnica estándar para calcular las curvas EFV, a partir de los resultados de la prueba ASTM D 86, para una fracción de petróleo, que tenga de 10 a 90% en volumen, en el intervalo de los puntos de ebullición menor a 55°C (100°F), es también de gran utilidad.

Aplicaciones de la destilación del petróleo En las figuras 13-76, 13-77 y 13-78 aparecen las configuraciones características del equipo utilizado para la destilación del petróleo crudo y otras mezclas complejas de hidrocarburos, en una unidad de crudo, una de craqueo catalítico y una de cocción retrasada, en la refinería de petróleo. Como se aprecia en la figura 13-76, la separación inicial del petróleo crudo en fracciones se realiza en dos columnas principales. En la primera de

dichas columnas, llamada torre atmosférica o destilador superior, se evapora parcialmente el petróleo crudo, del que se han eliminado el agua, sedimento y la sal, se rectifica, con una presión en el plato de alimentación, que no excede a aproximadamente 276 kPa (40 psia) y se obtiene un gas incondensable de hidrocarburos ligeros, una nafta ligera, una nafta pesada, un destilado ligero (querosina), un destilado pesado (diesel) y un residuo de fondos con componentes, cuyo TBP excede aproximadamente a 427°C (800°F). En forma opcional, se pueden extraer otras fracciones, mostradas en la figura 13-71. Para controlar el IBP de las curvas ASTM D 86, cada una de las corrientes laterales de la torre atmosférica y de los fraccionadores al vacío y principal, de las figuras 13-76, 13-77 y 13-78 se puede enviar a los agotadores laterales de corte, que utilizan un recalentador parcial o vapor de agotamiento. Por lo general, se utiliza un agotamiento adicional con vapor en los fondos de la torre atmosférica, en la torre de vacío y en los demás fraccionadores principales.

Por rectificación en la torre al vacío se recuperan destilados adicionales, procedentes del residuo de los fondos de la torre atmosférica, con un intervalo aproximado del TBP de 427 a 593°C (800 a 1100°F), a una presión mínima del condensador superior, que en forma característica es de 1.3 kPa (10 torr) (véase la figura 13-76). Para obtener un máximo grado de evaporación, se utilizan platos especiales con baja caída de presión o empaques de la columna, que permiten que la presión del plato de alimentación sea aproximadamente de 5.3 a 6.7 kPa (40 a 50 torr). Las torres de vacío se pueden diseñar u operar de tal manera que produzcan varios productos diferentes, como por ejemplo, destilados pesados, alimentaciones de gas y petróleo para el craqueo catalítico, aceites lubricantes, combustible de carbonera y residuos de los fondos constituidos básicamente por asfalto (con una gravedad API

de 5 a 8°) o alquitrán (craqueo catalítico, que sobrecalentado, a aprt (25 a 30 psia), con un hasta los compuestos, superiores a 482°C (9 cionador principal pa característica, gas y n EP] que, a menudo, su cir hidrocarburos liger ciclo ligero [con un ii 700°F)] que puede uti quearse o recircularse ciclo intermedio [con 900°F)], que por lo ge hasta su extinción y un tado de fondo.

Los fondos de la co torre de fraccionamie los demás residuos se: aproximadamente 51t de cocción retrasada, cir coque o gas de peti tano (con una pequeñ cuyas temperaturas ne (1200°F). El gas se er es similar al utilizado

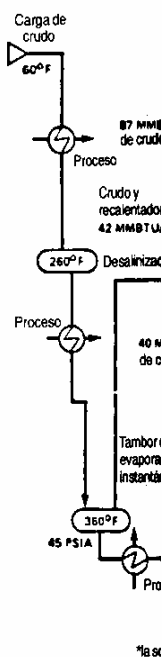


FIG. 13-76 Unidad de destilación atmosférica.

de 5 a 8") o alquitrán (con una gravedad API de 0 a 5"). El proceso de craqueo catalítico, que se muestra en la figura 13-77 produce un vapor sobrecalentado, a aproximadamente 538 °C (1000 °F) y 172 a 207 kPa (25 a 30 psia), con un intervalo del TBP que cubre desde el hidrógeno hasta los compuestos, cuyas temperaturas normales de ebullición son superiores a 482 °C (900 °F). Este gas se envía directamente a un fraccionador principal para su rectificación y de él se obtiene, en forma característica, gas y nafta [aproximadamente 204 °C (400 °F) ASTM EP] que, a menudo, sufren un fraccionamiento adicional, para producir hidrocarburos ligeros y gasolina relativamente puros, un aceite de ciclo ligero [con un intervalo ASTM D 86 de 204 a 371 °C (400 a 700 °F)] que puede utilizarse como aceite de calentamiento, hidrocrackearse o recircularse a la torre de craqueo catalítico; un petróleo del ciclo intermedio [con un intervalo ASTM D 86 de 371 a 482 °C (700 a 900 °F)], que por lo general se recircula a la torre de craqueo catalítico, hasta su extinción y un petróleo pesado gasoso o petróleo del precipitado de fondo.

Los fondos de la columna de vacío, el residuo de los fondos de la torre de fraccionamiento principal de la torre de craqueo catalítico y los demás residuos se pueden someter a un procesamiento adicional a aproximadamente 510 °C (950 °F) y 448 kPa (65 psia), en una unidad de cocción retrasada, como se muestra en la figura 13-78, para producir coque o gas de petróleo, con un intervalo del TBP que cubre al metano (con una pequeña cantidad de hidrógeno) hasta los compuestos, cuyas temperaturas normales de ebullición pueden exceder los 649 °C (1200 °F). El gas se envía directamente al fraccionador principal, que es similar al utilizado junto con la torre de craqueo catalítico, salvo

que en la operación de cocción retrasada, el líquido que se va a cocer entra primero y pasa a través de los platos de fondo del fraccionador principal para precalentarse, por medio de un vapor depurado del cocedor, que arrastra partículas de coque y condensables, para su recirculación al cocedor retrasado. Los productos obtenidos en el fraccionador principal son similares, excepto por la presencia de más compuestos cíclicos no saturados, que los producidos en la unidad de craqueo catalítico e incluyen gas y nafta del cocedor, que puede sufrir un procesamiento adicional, para separar los hidrocarburos ligeros y nafta del cocedor, que por lo general necesita un tratamiento a base de agua; así como petróleo gasoso de cocedor, tanto ligeros como pesados, que pueden requerir un hidrocrackeo para convertirse en productos adecuados para mezcla.

Procedimientos de diseño Se dispone de dos procedimientos generales, para el diseño de los fraccionadores que procesan petróleo, crudos sintéticos y mezclas complejas. El primero, que fue desarrollado originalmente para unidades de crudo, por Packie [Trans. Am. Inst. Chem. Eng. J., 37, 51 (1941)], ampliado para utilizarse en el diseño de los fraccionadores principales por Houghland, Lemieux y Schreiner [Proc. API, sec. III, Refining, 385 (1954)] y posteriormente, elaborado aún más y descrito detalladamente por Watkins (op. cit.) utiliza los balances de energía y material, junto con las correlaciones empíricas, para establecer los requerimientos de los platos y es esencialmente un procedimiento para cálculos manuales, que es bueno para obtener experiencia y adecuado para los diseños preliminares. Además, cuando se apoya en la experiencia suficiente, obtenida de los diseños previos, el procedimiento es adecuado para el diseño final.

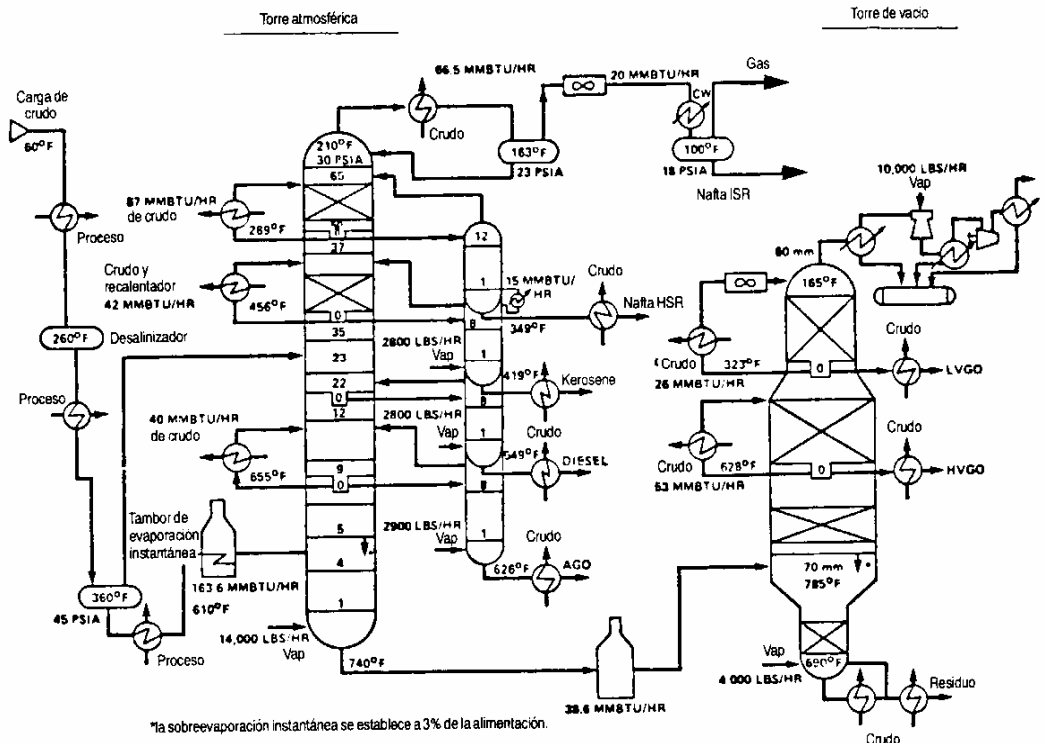


FIG. 13-76 Unidad de crudo con torres atmosférica y de vacío. [Kleinschrodt y Hammer, "Exchanger Networks for Crude Oil", Chem. Eng. Prog., 79(1), 33 (1983)].

II. 1. st ed., © 1961 Gulf

destilador superior, se han eliminado el presión en el plato de 276 kPa (40 psia) y los ligeros, una nafta erosina), un destilado nponentes, cuyo TBP en forma opcional, se la figura 13-71. Para una de las corrientes adores al vacío y prinde enviar a los agotaador parcial o vapor de umiento adicional con torre de vacío y en los

ran destilados adicioe la torre atmosférica, 93°C (800 a 1100°F), a que en forma caracte-3-76). Para obtener un os especiales con baja e permiten que la premente de 5.3 a 6.7 kPa liseñar u operar de tal les, como por ejemplo, tróleo para el craqueo rbonera y residuos de (con una gravedad API

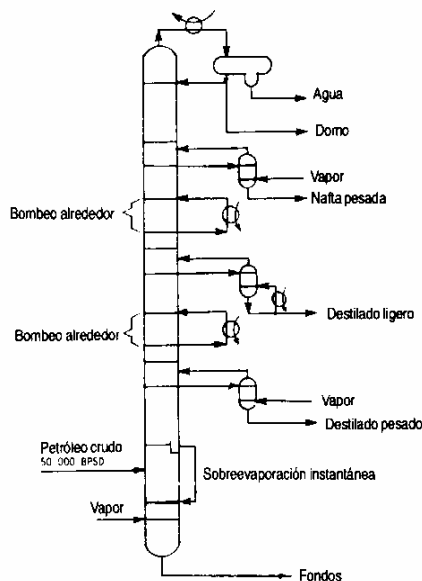
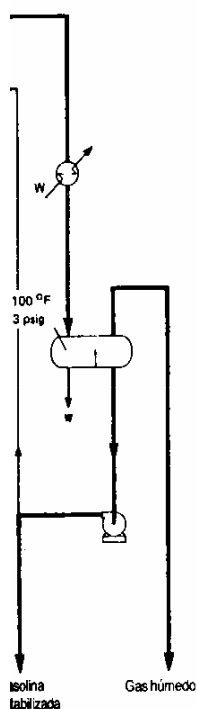


FIG. 13-79 Torre atmosférica de crudo

En el segundo método, que conviene aplicarlo con una computadora digital, se destila una mezcla compleja, que está representada por los componentes reales, en el extremo ligero y quizá unos 30 pseudocomponentes (es decir, fracciones del petróleo) sobre la porción restante de la curva de destilación TBP, para la alimentación de la columna. Cada uno de los pseudocomponentes se caracteriza por un intervalo del TBP, un punto de ebullición normal promedio, una gravedad API promedio y un peso molecular promedio. Posteriormente, se realizan los cálculos rigurosos del balance de materia y energía y del equilibrio de fase, mediante un procedimiento adecuado de desgarramiento de las ecuaciones, como el mostrado por Cecchetti y cols. [*Hydrocarbon Process.*, 42(9), 159 (1963)] o un procedimiento de corrección simultánea como el desarrollado por Goldstein y Stanfield [*Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 9, 78 (1970)] y Hess y cols. [*Hydrocarbon Process.*, 56(5), 241 (1977)]. Métodos altamente desarrollados de este último tipo, adecuados para el diseño preliminar y final, incluyen los programas para computadora REFINEsm de ChemShare Corporation, Houston, Texas y el PROCESSsm de Simulation Sciences, Inc., de Alhambra, California.

Independientemente del procedimiento utilizado, deben tomarse ciertos pasos iniciales, para la determinación y/o especificación de determinadas propiedades y rendimientos de los productos, con base en la curva de destilación del TBP de la alimentación de la columna, el método para proporcionar reflujo, la presión de operación de la columna, el tipo de condensador, los tipos de agotadores laterales de corte y los requerimientos de agotamiento. Watkins (*op. cit.*) desarrolló y ejemplificó detalladamente estos pasos. En este *Manual* sólo se considerará brevemente un ejemplo, de uno modificado, propuesto por Watkins, para mostrar el método seguido durante los pasos iniciales.

Para la torre atmosférica, mostrada en la figura 13-79, supóngase que las especificaciones de la destilación son las siguientes:

Alimentación: 50 000 barriles (de 42 gal U.S. cada uno) por corriente día (BPSD) de petróleo crudo con una gravedad API de 31.6°.

El análisis de los extremos ligeros medidos de la alimentación es:

Componente	Porcentaje en volumen de petróleo crudo
Etano	0.04
Propano	0.37
Isobutano	0.27
n-Butano	0.89
Isopentano	0.77
n-Pentano	1.13
	3.47

El TBP y la gravedad API medidos de la alimentación, calculados a la presión atmosférica EFV (con base en *API Technical Data Book*) y el peso molecular de la alimentación es:

Porcentaje en volumen evaporado	TBP, °F	EFV, °F	°API	Peso molecular
0	-130	179		
5	148	275	75.0	91
10	213	317	61.3	106
20	327	394	50.0	137
30	430	468	41.8	177
40	534	544	36.9	223
50	639	619	30.7	273
60	747	696	26.3	327
70	867	777	22.7	392
80	1013	866	19.1	480

Las especificaciones del producto son:

Corte deseado	ASTM 86, °F		
	5%	50%	95%
Domo (OV)	...	...	253
Nafta pesada (HN)	278	314	363
Destilado ligero (LD)	398	453	536
Destilado pesado (HD)	546	589	
Fondos (B)			

NOTA: Para convertir grados Fahrenheit a Celsius, °C = (°F - 32)/1.8.

El punto de corte del TBP entre el destilado pesado y los fondos = 650 °F

El porcentaje de sobre evaporación instantánea = 2% del volumen de la alimentación.

La temperatura de salida del horno = 343 °C (650 °F) máxima.

La temperatura de la parte superior del tambor de reflujo = 49 °C (120 °F) mínima.

Con base en las especificaciones de los productos, los rendimientos de los destilados se calculan como sigue: a partir de la figura 13-75 y de las temperaturas de la prueba ASTM D 86, al 50%, se obtienen las temperaturas del TBP al 50% de los tres cortes intermedios y son 155, 236 y 316 °C (311, 456 y 600 °F), para el HN, LD y HD, respectivamente. Los puntos de corte del TBP, que corresponden a las fracciones en volumen de petróleo crudo y las velocidades de flujo de los cuatro destilados se obtienen fácilmente, a partir del punto de corte especificado de 343 °C (650 °F) como sigue, donde CP es el punto de corte y T es la temperatura del TBP (°F):

$$CP_{HD,B} = 650^{\circ}\text{F}$$

$$(CP_{HD,B} - T_{HD,50}) = 650 - 600 = 50^{\circ}\text{F}$$

$$CP_{LD,HD} = T_{HD,50} - 50 = 600 - 50 = 550^{\circ}\text{F}$$

13-84 DESTILACIÓN

$$\begin{aligned}(C_{P_{LD,HD}} - T_{LD_{50}}) &= 550 - 456 = 94^{\circ}\text{F} \\ C_{P_{HN,LD}} &= T_{LD_{50}} - 94 = 456 - 94 = 362^{\circ}\text{F} \\ (C_{P_{HN,LD}} - T_{HN_{50}}) &= 362 - 311 = 51^{\circ}\text{F} \\ C_{P_{OV,HN}} &= T_{HN_{50}} - 51 = 311 - 51 = 260^{\circ}\text{F}\end{aligned}$$

Estos puntos de corte se muestran como líneas verticales en la gráfica del TBP del crudo, que aparece en la figura 13-80, de la cual, las siguientes fracciones en volumen y velocidades de flujo de los productos de corte se pueden obtener fácilmente:

Corte deseado	Porcentaje en volumen de petróleo crudo	BPSD
Domo (OV)	13.4	6 700
Nafta pesada (HN)	10.3	5 150
Destilado ligero (LD)	17.4	8 700
Destilado pesado (HD)	10.0	5 000
Fondos (B)	48.9	24 450
	100.0	50 000

Como se muestra en la figura 13-81, los métodos para proporcionar reflujo a la columna incluyen a) el reflujo convencional por el plato superior; b) el retrobombeo del reflujo, procedente de los separadores de cortes laterales y c) el reflujo por bombeo circular. Los dos últimos métodos funcionan básicamente como intercondensadores, que reducen los requerimientos de reflujo en el plato superior. Como se muestra en la figura 13-82, para el ejemplo considerado, la velocidad de flujo del reflujo interno disminuye rápidamente desde el plato superior hasta la zona de alimentación con evaporación instantánea, para el caso a. Los otros dos casos, en especial el caso c, dan por resultado un menor balance del desplazamiento del reflujo en la columna. Debido a esto y a la oportunidad de recuperar energía, a un nivel de temperatura moderado o elevado, el reflujo por bombeo circular es la técnica que más se utiliza. Sin embargo, en la figura 13-82 no se indica el hecho de que en los casos b y c, la pequeña cantidad de reflujo presente en la porción superior de la columna incrementa los requerimientos del plato. Además, los circuitos de bombeo circular, que abarcan más de tres platos cada uno se consideran equivalentes, para los propósitos de transferencia de masa a solo una charola cada uno. En la figura 13-81, se incluyen los requerimientos representativos, para los tres casos. En el caso c, las velocidades de transferencia de calor, junto con los dos circuitos de bombeo circular toman en cuenta, aproximadamente, 40% del calor total eliminado en el condensador de la parte superior y en los dos circuitos combinados de bombeo circular.

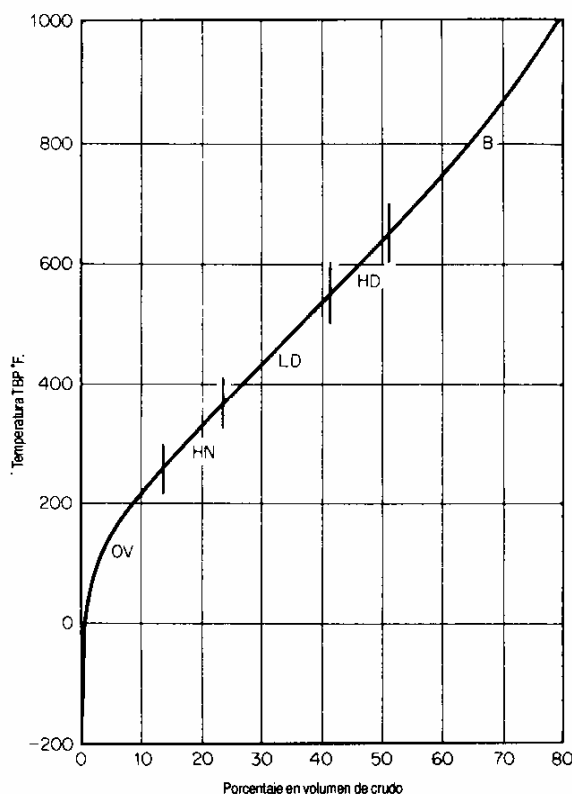


FIG. 13-80 Ejemplo de los puntos de corte TBP, para el petróleo crudo.

FIG. 13-81 Métodos

En los fondos y los extremos ligeros como vapor o recalc con recalentamiento tituye la extracción vapor de separación de la columna atmosférica de vapor por bición del líquido de a La presión de la c manera que condensa de éste. La presión d damente 69 kPa (10

FIG. 13-82 Compar

los para proporcionar reflujo por el plato más alto de los separadores laterales. Los dos últimos separadores, que reducen la velocidad de flujo en el plato superior instantánea, para el caso a, se resultan un menor número. Debido a esto y al de temperatura más bajas la técnica que más indica el hecho de que presente en la porción inferior del plato. Además, más de tres platos más de transferencia de calor para 13-81, se incluyen en los casos. En el caso c, las dos unidades de reflujo, 40% del calor superior y en los dos cir-

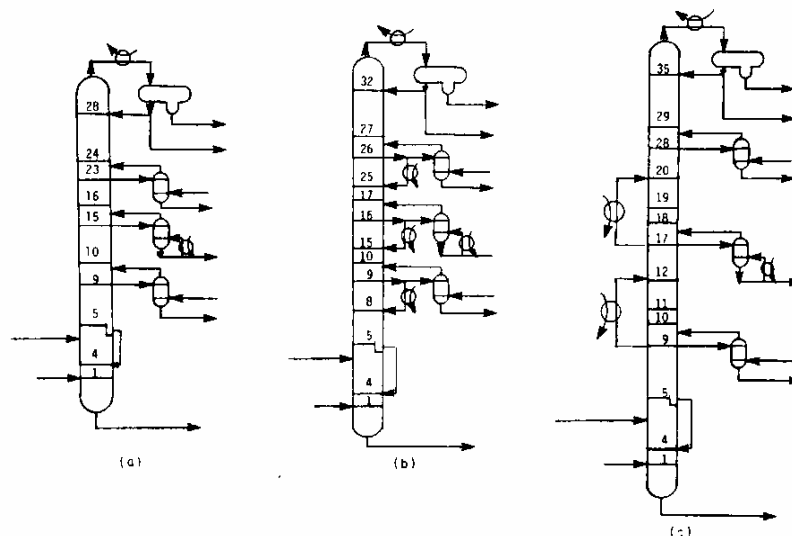


FIG. 13-81 Métodos para proporcionar reflujo a las unidades de crudo. a) Por la parte superior. b) Retrobombeo del reflujo. c) Bombeo alrededor del reflujo.

En los fondos y los tres separadores de cortes laterales se retiran los extremos ligeros contenidos en los productos, que se pueden utilizar como vapor o recalentadores. En la figura 13-81 aparece un separador con recalentamiento, que se utiliza en el destilado ligero, el cual constituye la extracción de corte lateral más grande. Las velocidades del vapor de separación en los separadores de cortes laterales y en el fondo de la columna atmosférica pueden variar desde 0.45 hasta 4.5 kg (1 a 10 lb) de vapor por barril de líquido separado, dependiendo de la fracción del líquido de alimentación al separador que se evapora.

La presión de la columna en el tambor de reflujo se establece de tal manera que condense todo el vapor de la parte superior o una fracción de éste. La presión de la zona de evaporación instantánea es aproximadamente 69 kPa (10 psia) más elevada. La temperatura de alimenta-

ción del petróleo crudo, a la presión de la zona de evaporación instantánea debe ser suficiente para evaporar todos los destilados más la sobre evaporación instantánea, la cual es necesaria para proporcionar el reflujo entre el plato más bajo de extracción del producto de corriente lateral y la zona de evaporación instantánea. Los cálculos se realizan, utilizando la curva EFV del petróleo crudo, corregida por presión. Para el ejemplo considerado, el porcentaje de evaporación en la zona de evaporación instantánea es 53.1% de la alimentación.

Los requerimientos de las bandejas o platos dependen de las relaciones de reflujo interno o de los intervalos o sobrepuestos ASTM 5-95, y pueden ser calculados por medio de la correlación de Packie (*op. cit.*) para unidades de crudo, y la correlación de Hougland, Lemieux y Schreiner (*op. cit.*) para los fraccionadores principales.

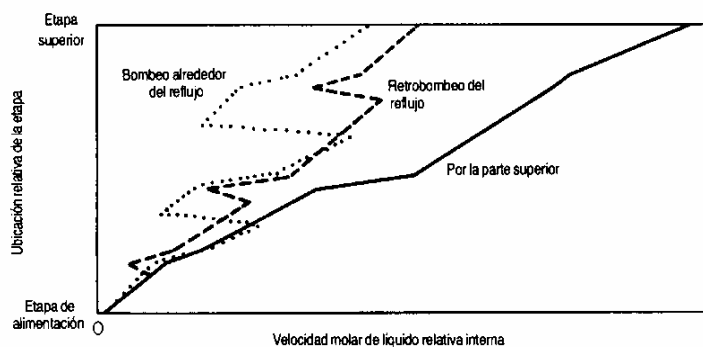


FIG. 13-82 Comparación de las velocidades internas de reflujo, para los tres métodos de proporcionar reflujo.

13-86 DESTILACIÓN

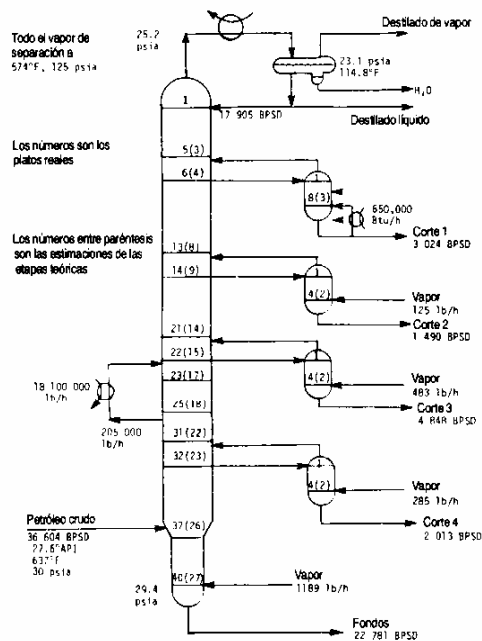


FIG. 13-83 Configuración y condiciones para la simulación de la torre atmosférica de una unidad de crudo.

TABLA 13-28 Análisis de los componentes ligeros y la destilación TBP de la alimentación, para la torre atmosférica de crudo de la figura 13-83

Análisis de los componentes ligeros		
Componente	Porcentaje en volumen	
Metano	0.073	
Etano	0.388	
Propano	0.618	
n-Butano	0.817	
n-Pentano	2.05	

Destilación TBP de la alimentación		
Gravedad API	TBP, °F	Porcentaje en volumen
80	-160.	0.1
70	155.	5.
57.5	242.	10.
45.	377.	20.
36.	499.	30.
29.	609.	40.
26.5	707.	50.
23.	805.	60.
20.5	907.	70.
17.	1054.	80.
10.	1210.	90.
-4.	1303.	95.
-22.	1467.	100

NOTA: Para convertir grados Fahrenheit a Celsius, °C = (°F - 32)/1.8.

TABLA 13-29 Representación de los pseudocomponentes de la alimentación para la torre atmosférica de crudo de la figura 13-83

Núm.	Componente	Peso molecular	Gravedad específica	Gravedad API	(lb · mol)/h
1	Agua	18.02	1.000.0	10.0	.00
2	Metano	16.04	.3005	339.5	7.30
3	Etano	30.07	.3561	265.8	24.54
4	Propano	44.09	.5072	147.5	37.97
5	n-Butano	58.12	.5840	110.8	43.84
6	n-Pentano	72.15	.6308	92.8	95.72
7	131 ABP	83.70	.6906	73.4	74.31
8	180 ABP	95.03	.7152	66.3	66.99
9	210 ABP	102.23	.7309	62.1	65.83
10	240 ABP	109.78	.7479	57.7	70.59
11	270 ABP	118.52	.7591	54.9	76.02
12	300 ABP	127.69	.7706	52.1	71.62
13	330 ABP	137.30	.7824	49.4	67.63
14	360 ABP	147.33	.7946	46.6	64.01
15	390 ABP	157.97	.8061	44.0	66.58
16	420 ABP	169.37	.8164	41.8	63.30
17	450 ABP	181.24	.8269	39.6	59.92
18	480 ABP	193.59	.8378	37.4	56.84
19	510 ABP	206.52	.8483	35.3	59.05
20	540 ABP	220.18	.8581	33.4	56.77
21	570 ABP	234.31	.8682	31.5	53.97
22	600 ABP	248.30	.8804	29.2	52.91
23	630 ABP	265.43	.8846	28.5	54.49
24	660 ABP	283.37	.8888	27.7	51.28
25	690 ABP	302.14	.8931	26.9	48.33
26	742 ABP	335.94	.9028	25.2	109.84
27	817 ABP	387.54	.9177	22.7	94.26
28	892 ABP	446.02	.9288	20.8	74.10
29	967 ABP	509.43	.9398	19.1	50.27
30	1055 ABP	588.46	.9531	17.0	57.12
31	1155 ABP	665.13	.9829	12.5	50.59
32	1255 ABP	668.15	1.0658	1.3	45.85
33	1355 ABP	643.79	1.1618	-9.7	29.39
34	1436 ABP	597.05	1.2533	-18.6	21.19
		246.90	.8887	27.7	1922.43

NOTA: Para convertir (lb · mol)/h a (kg · mol)/h, multiplíquese por 0.454.

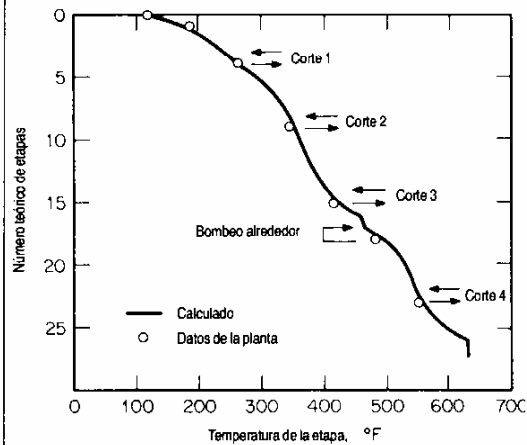


FIG. 13-84 Comparación de las temperaturas calculadas de las etapas con los datos de la planta, para el ejemplo de la figura 13-83.

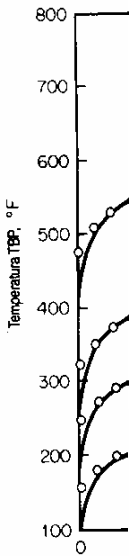


FIG. 13-85 Comparación de la temperatura TBP, para el ejemplo de la figura 13-83.

FIG. 13-86 Perfil de

ara la torre

Gravedad API	(lb·mol)/h
10.0	.00
339.5	7.30
265.8	24.54
147.5	37.97
110.8	43.84
92.8	95.72
73.4	74.31
66.3	66.99
62.1	65.83
57.7	70.59
54.9	76.02
52.1	71.62
49.4	67.63
46.6	64.01
44.0	66.58
41.8	63.30
39.6	59.92
37.4	56.84
35.3	59.05
33.4	56.77
31.5	53.97
29.2	52.91
28.5	54.49
27.7	51.28
26.9	48.33
25.2	109.84
22.7	94.26
20.8	74.10
19.1	50.27
17.0	57.12
12.5	50.59
1.3	45.85
-9.7	29.39
-18.6	21.19
27.7	1922.43

líquese por 0.454.

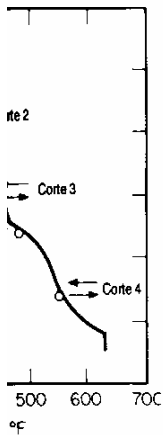


FIG. 13-85 Comparación de las curvas calculadas del TBP con los datos de la planta, para el ejemplo de la figura 13-83.

Ejemplo 10: Cálculo por simulación de una torre atmosférica La habilidad de un procedimiento de cálculo riguroso, para simular la operación de una torre atmosférica se puede evaluar mediante la comparación de los datos de las pruebas comerciales para una operación real con los resultados calculados mediante el programa REFINE de ChemShare (*op. cit.*). En la figura 13-83 aparecen las condiciones de operación de la planta y la configuración de la torre. El análisis de componentes ligeros y la gravedad TBP y API para la alimentación se pueden apreciar en la tabla 13-29 con base en cortes de 16.7 °C (30 °F) desde 82 hasta 366 °C (180 a 690 °F), seguidos por cortes de 41.7 °C (75 °F) y posteriormente, por cortes de 55.6 °C (100 °F). En la figura 13-83 se muestra el número real de platos. El número correspondiente de etapas teóricas, que se determinó por el método de ensayo y error, para obtener una igualación razonable de las curvas de destilación del TBP para los productos calculados y medidos, se muestran entre paréntesis. La eficiencia total del plato es aproximadamente 70% para la torre y varía entre 25 y 50% para los separadores de cortes laterales.

En las figuras 13-84, 13-85 y 13-86 aparecen los resultados de los cálculos y su comparación con los datos de la planta. Las temperaturas de la planta concuerdan con los valores calculados en la figura 13-84. Las curvas calculadas de la destilación del TBP para los productos de las corrientes laterales tienen una concordancia razonable con los valores convertidos de las destilaciones ASTM de la planta, como se aprecia en la figura 13-85. Las excepciones son los puntos iniciales para los cuatro cortes y el extremo con punto de ebullición más elevado de la curva de destilado pesado. Esto parece indicar que se deben agregar más etapas teóricas de separación y que el porcentaje de evaporación de la alimentación de la torre en la simulación es demasiado elevado o que la velocidad del flujo interno en el plato inferior de extracción es demasiado bajo. En la figura 13-86 se muestra el perfil de la velocidad del líquido en la torre. El uso de dos o tres circuitos de bombeo circular, en lugar de uno daría por resultado un mejor patrón de tránsito que el mostrado.

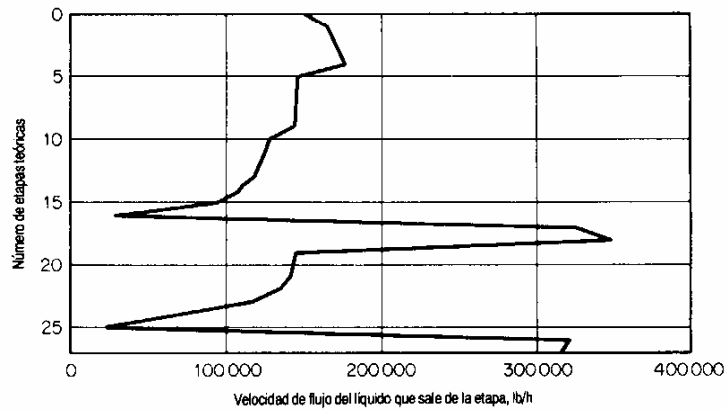


FIG. 13-86 Perfil de la velocidad del líquido, para el ejemplo de la figura 13-83.

DESTILACIÓN POR LOTES

La destilación por lotes, que es el proceso de separación de una cantidad específica (la carga) de una mezcla líquida en productos, se utiliza ampliamente en el laboratorio, y en las unidades pequeñas de producción, donde la misma unidad puede tener que servir para muchas mezclas. Cuando existen N componentes en el material de alimentación, será suficiente una columna por lotes, donde se requerirían $N-1$ columnas de destilación continuas simples.

Muchas instalaciones grandes también tienen un alambique por lotes. El material que se tiene que separar puede tener un contenido elevado de sólidos, o bien, alquitranes o resinas que ensucien o atasquen una unidad continua. El uso de una unidad por lotes puede mantener separados los sólidos y permitir el retiro conveniente al terminarse el proceso.

Destilación por lotes simples La forma más simple de alambique consiste en un recipiente calentado (olla o caldera), un condensador y uno o más tanques acumuladores. No se proporcionan platos o empaque. La alimentación se introduce al recipiente y se llevan los líquidos hasta la ebullición. Los vapores se condensan y se recogen en un acumulador. Ningún flujo es regresado. La relación de vaporización es, a veces, controlada para evitar los "choques" de la carga y evitar que se sobrecargue el condensador, pero los demás controles son mínimos. Este proceso es, a menudo, referido como la destilación Rayleigh. Si V son los moles de vapor y M los moles líquidos en la olla, x la fracción molar del componente más volátil en el líquido y y la fracción molar del mismo componente en el vapor, un balance de materiales dará

$$-y dV = d(Mx) \quad (13-145)$$

Puesto que $dV = -dM$, la sustitución y la expansión dan

$$y dM = M dx + x dM \quad (13-146)$$

Al recomodar e integrar se obtiene

$$\ln \frac{M_i}{M_f} = \int_{x_i}^{x_f} \frac{dx}{y - x} \quad (13-147)$$

donde el subíndice i representa la composición inicial y f la final de la olla del alambique. Se invirtieron los límites de la integración, para obtener una integral positiva. Si se puede dar por sentado el equilibrio entre el líquido y el vapor de la olla, se podrá evaluar el lado derecho de la ecuación (13-147) al trazar $1/(y-x)$ en función de x y medir el área bajo la curva entre los límites x_i y x_f . Si la mezcla es un sistema binario para el cual es constante la volatilidad relativa o si se puede obtener un valor promedio que sirva para el rango que se toma en consideración, se podrá sustituir la relación

$$\alpha = \frac{y/x}{(1-y)/(1-x)} \quad (13-148)$$

en la ecuación (13-147) y efectuar una integración directa:

$$\ln \left(\frac{M_i}{M_f} \right) = \frac{1}{\alpha - 1} \ln \left[\frac{x_f(1-x_i)}{x_i(1-x_f)} \right] + \ln \left[\frac{1-x_i}{1-x_f} \right] \quad (13-149)$$

Para cualquiera de los dos componentes A y B de una mezcla de multicomponentes, si se suponen constantes los valores de α para todos los pares de componentes, $-dM_A/-dM_B = y_A/y_B = \alpha_{A,B} (x_A/x_B)$. Que al integrar se obtiene

$$\ln \left(\frac{M_{A(f)}}{M_{A(i)}} \right) = \alpha_{A,B} \left(\frac{M_{B(f)}}{M_{B(i)}} \right) \quad (13-150)$$

donde $M_{A(i)}$ y $M_{A(f)}$ son los moles del componente A en la olla, antes y después de la destilación y $M_{B(i)}$ y $M_{B(f)}$, los moles del componente B .

Una aplicación típica de un alambique simple por lotes puede ser la destilación de una mezcla de etanol-agua a 101.3 kPa (1 atm). La carga inicial es de 100 moles de etanol (18 moles %) y la mezcla se debe reducir a una concentración máxima de etanol en el alambique de 6 moles %. Con valores tomados de las tablas de equilibrio interpoladas a partir de la tabla 13-1, se tiene:

x	y	$y-x$	$1/(y-x)$
0.18	0.517	0.337	2.97
.16	.502	.342	2.91
.14	.485	.345	2.90
.12	.464	.344	2.90
.10	.438	.338	2.97
.08	.405	.325	3.08
.06	.353	.293	3.41

Al trazar $1/(y-x)$ en función de x e integrar gráficamente entre los límites de 0.06 y 0.18 para x , se descubre que el área bajo la curva es de 0.358 unidades. Entonces, $\ln(M_i/M_f) = 0.358$, de donde $M_f = 100/1.43 = 70.0$ moles. El líquido que queda consiste en $(70.0)(0.06) = 4.2$ moles de etanol y 65.8 moles de agua. Por balance de materiales, el destilado debe contener $(18.0 - 4.2) = 13.8$ moles de alcohol y $(82 - 65.8) = 16.2$ moles de agua. Por consiguiente, el destilado total es de 30 moles y la composición del destilado es de $13.8/30 = 0.46$ (fracción molar) de etanol.

El alambique simple por lotes proporciona sólo un plato teórico de separación. Su uso se suele limitar a trabajos preliminares, donde se retendrán los productos para efectuar posteriormente una separación adicional, donde la mayor parte del componente volátil se debe retirar del lote, antes de seguir con el procesamiento o para separaciones no críticas similares.

Destilación por lotes con rectificación Para obtener productos con un rango estrecho de composiciones, se usa un alambique rectificador. Los componentes de esta unidad son la olla, una columna rectificadora, un condensador, un medio para dividir una porción del vapor condensado (destilado) como reflujo y uno o más acumuladores. La temperatura del destilado se controla para hacer regresar el reflujo cerca de la temperatura de la columna, con el fin de permitir una indicación verdadera de la cantidad de reflujo y mejorar el funcionamiento de la columna. A continuación, se emplea un intercambiador de calor hasta subenfriamiento para el resto del destilado que es enviado a un acumulador o recipiente. La columna puede funcionar también a presión o al vacío, en cuyo caso se deberán incluir los dispositivos apropiados para obtener las presiones deseadas. Los métodos de diseño de equipos para los componentes del alambique por lotes, con excepción de la olla, siguen los mismos principios que los presentados para las unidades continuas; pero debe verificarse el diseño para cada mezcla, cuando se vayan a procesar varias de ellas. También se debe verificar en más de un punto de una mezcla, puesto que la composición cambia en la columna conforme avanza la destilación. El diseño de la olla se basa en el tamaño del lote y la relación necesaria de vaporización.

En funcionamiento, se introduce al rehervidor una carga de líquido y se lleva primeramente el sistema al estado estacionario con reflujo total. A continuación, se retira en forma sucesiva una porción del producto superior, de conformidad con la norma de reflujo establecida. Se hacen cortes, pasando a acumuladores alternos y en esos instantes se pueden modificar las condiciones operacionales. Toda la columna fun-

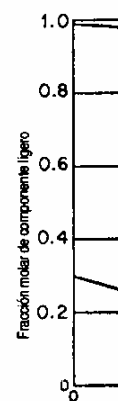


FIG. 13-87 Variación de la fracción molar de componente ligero con la cantidad de destilado de reflujo.

ción como sección de tiempo, la composición será cada vez menos rica en el componente más volátil de un corte cuando el promedio que se debe utilizar sea el de los modos distintos:

1. El reflujo con se ajusta en un valor de reflujo. Puesto que la composición instantánea de separación binaria

FIG. 13-88 Perfil

e A en la olla, antes y
as del componente B.
por lotes puede ser la
kPa (1 atm). La carga
y la mezcla se debe
en el alambique de 6
quilibrio interpoladas

$y - x$
1.97
1.91
1.90
1.90
1.97
1.08
1.41

ráficamente entre los
rea bajo la curva es de
donde $M_f = 100/1.43$
 $0.06 = 4.2$ moles
ateriales, el destilado
ol y $(82 - 65.8) = 16.2$
al es de 30 moles y la
s (fracción molar) de

lo un plato teórico de
eliminarios, donde se
nente una separación
volátil se debe retirar
para separaciones no

obtener productos con
mbique rectificador.
columna rectificadora
orción del vapor con-
acumuladores. La tem-
presar el reflujo cerca
mitir una indicación
funcionamiento de la
biador de calor hasta
renviado a un acumu-
también a presión o al
tivos apropiados para
liso de equipos para
excepción de la olla,
los para las unidades
da mezcla, cuando se
se verificar en más de
ción cambia en la co-
o de la olla se basa en
brización.

r una carga de líquido
acionario con reflujo
una porción del pro-
flujo establecida. Se
y en esos instantes se
 Toda la columna fun-

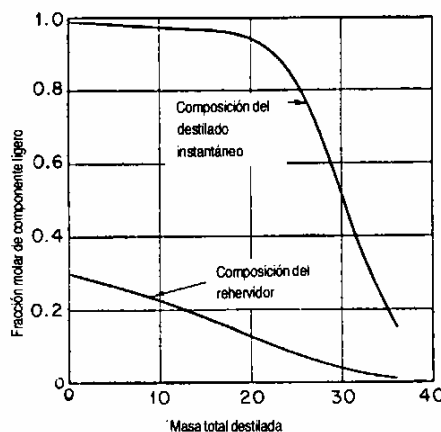


FIG. 13-87 Variación típica de las composiciones del destilado y el rehervidor con la cantidad destilada en destilación binaria por lotes a una relación constante de reflujo.

ciona como sección de enriquecimiento. A medida que transcurre el tiempo, la composición del material que se destila se va haciendo cada vez menos rica en el componente más volátil y se detiene la destilación de un corte cuando el destilado combinado alcanza la composición promedio que se desea.

El progreso de la destilación por lotes se puede controlar de varios modos distintos:

1. El reflujo constante, composición en el domo variable. El reflujo se ajusta en un valor predeterminado, donde se mantiene para la operación. Puesto que la composición líquida de la olla cambia, la composición instantánea del destilado también cambia. El progreso de una separación binaria se ilustra en la figura 13-87. Las variaciones con

respecto al tiempo de la composición instantánea de destilado, para una destilación intermitente característica de multicomponentes aparece en la figura 13-88. Las formas de las curvas son funciones de la volatilidad, la razón de reflujo y el número de platos teóricos. La destilación se continúa hasta que la composición promedio del destilado está en el valor deseado. En el caso de una mezcla binaria, el destilado de la parte superior se desvía a otro receptor y se extrae un corte intermedio hasta que el licor restante en la olla cubra la especificación requerida. Por lo general, el corte intermedio se agrega al siguiente lote. Para una mezcla de componentes múltiples pueden extraerse dos o más cortes intermedios, entre los cortes de los productos.

2. Composición constante en el domo, reflujo variable. Si se desea mantener una composición constante en el domo tratándose de una binaria, la cantidad de reflujo que vuelve a la columna debe ir aumentando constantemente, durante toda la operación. Conforme transcurre el tiempo, el rehervidor se vacía en forma del componente más ligero. Finalmente, se llega al punto en que la relación de reflujo alcanza un valor muy alto. Entonces, se cambian los acumuladores, se reduce el reflujo y se toma un corte intermedio, como antes. Esta técnica también puede hacerse extensiva a la mezcla multicomponente.

3. Otros métodos de control. Con frecuencia se usa un procedimiento de ciclaje para establecer el patrón de funcionamiento de la columna. La unidad funciona a reflujo total hasta que se establece el equilibrio. Entonces, se toma el destilado como producto total durante un espacio de tiempo breve y, después de ello, se hace regresar a la columna al reflujo total. Este ciclo se repite durante la destilación. Otra posibilidad es la de optimizar la relación de reflujo para lograr la separación deseada en un tiempo mínimo. Las operaciones complejas pueden involucrar la extracción de corrientes laterales, la provisión para los intercondensadores, la adición de alimentaciones a los platos y la adición de una carga periódica a la olla.

Procedimientos de cálculo aproximado para mezclas binarias. Puesto que las composiciones cambian constantemente en el interior de la columna, los métodos rigurosos de cálculo son muy complejos. Un método habitual pero útil para una mezcla binaria consiste en utilizar un análisis basado en el método gráfico de McCabe-Thiele. Además de las suposiciones habituales de columna adiabática y sobreflujo

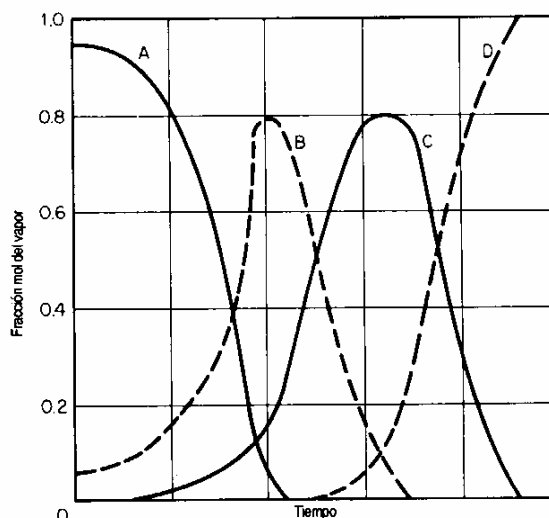


FIG. 13-88 Perfil de la composición del destilado, para la destilación intermitente de una mezcla con cuatro componentes.

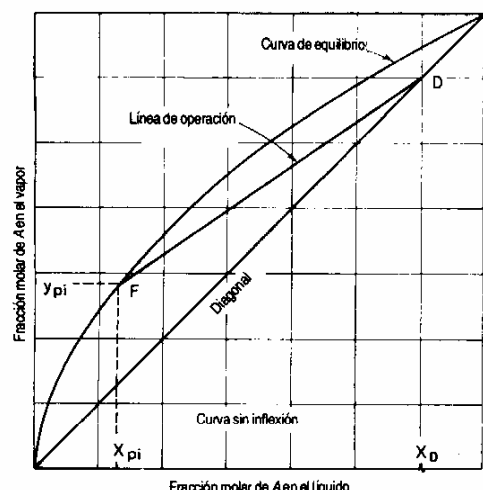


FIG. 13-89 Determinación del reflujo mínimo para una curva normal de equilibrio.

equimolar en las bandejas o platos, el siguiente procedimiento supone una retención despreciable del líquido en las bandejas, en la columna y en el condensador.

Como primera etapa de cálculo, se debe determinar la relación mínima de reflujo. En la figura 13-89, el punto D , que representa el destilado, se encuentra sobre la diagonal, puesto que, se supone, hay un condensador total y $x_D = y_D$; el punto F representa la condición en la olla del alambique que coordina (x_{pi}, y_{pi}) . El reflujo interno mínimo se representa mediante la pendiente de la línea DF .

$$(L/V)_{\min} = (y_D - y_{pi}) / (x_D - x_{pi}) \quad (13-151)$$

donde L es el flujo de líquido y V es el flujo de vapor, los dos valores en moles/h. Puesto que $V = L + D$ (donde D es el flujo de destilado) y la relación de reflujo externo R se define como $R = L/D$, se tiene

$$L/V = R / (R + 1) \quad (13-152)$$

o bien,

$$R_{\min} = \frac{(L/V)_{\min}}{1 - (L/V)_{\min}} \quad (13-153)$$

En la figura 13-90 se muestra la condición de reflujo mínimo para una curva de equilibrio con un punto de inflexión P . En este caso, el reflujo interno mínimo es

$$(L/V)_{\min} = (y_D - y_P) / (x_D - x_P) \quad (13-154)$$

Por lo común, la relación de reflujo operacional es de 1.5 a 10 veces el mínimo. Al utilizar la curva de equilibrio de etanol-agua de la figura 13-90 extendiéndola a un punto conveniente para facilitar la lectura, $(L/V)_{\min} = (0.800 - 0.695) / (0.800 - 0.600) = 0.52$ y $R_{\min} = 1.083$.

Rectificación por lotes a reflujo constante Con un análisis similar al de alambique simple por lotes, Smoker y Rose [Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 36, 285 (1940)] desarrollaron la siguiente ecuación

$$\ln \frac{M_i}{M_f} = \int_{x_{pf}}^{x_{pi}} \frac{dx_p}{x_D - x_p} \quad (13-155)$$

Un balance general de componentes da la acumulada composición promedio del destilado $x_{D, prom}$

$$x_{D, prom} = \frac{M_i x_{pi} - M_f x_{pf}}{M_i - M_f} \quad (13-156)$$

Si se denomina Q la integral del lado derecho de la ecuación (13-155), el tiempo θ en horas para la destilación se puede determinar por medio de

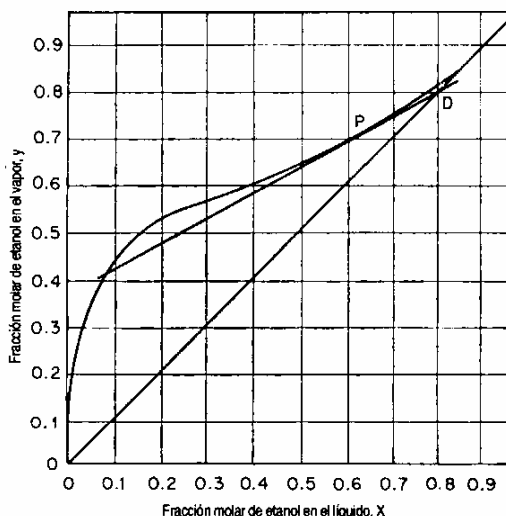


FIG. 13-90 Determinación del reflujo mínimo para una curva de equilibrio con inflexión.

$$\theta = (R + 1) \frac{M_i (e^Q - 1)}{V e^Q} \quad (13-157)$$

Otra ecuación alterna es

$$\theta = \frac{R + 1}{V} (M_i - M_f) \quad (13-158)$$

Block [Chem. Eng., 68, 88 (Feb. 6, 1961)] da el desarrollo de esas ecuaciones. El procedimiento de cálculo se ilustra en la figura 13-91. Se trazan líneas de operación con la misma pendiente; pero con intersecciones en puntos distintos de la línea a 45 grados. El número de platos teóricos se escalona para determinar la composición de los productos del fondo en equilibrio. En la figura, la línea de operación $L-I$, con la pendiente L/V , trazada a partir del punto D_1 , donde la composición del destilado es x_{D1} , tiene una composición del contenido de la olla en equilibrio de x_{p1-3} , para tres platos teóricos, x_{p2} tiene una composición de contenido de la olla en equilibrio de x_{p2-3} , etc. La realización de una integración gráfica del lado derecho de la ecuación (13-153) permite calcular x_{Dprom} a partir de la ecuación (13-156). Se necesita un cálculo por tanteos para determinar el valor de M_f que corresponde al valor especificado de x_{Dprom} .

Para ilustrar el uso de estas ecuaciones, sea una mezcla de 520 moles de una mezcla de etanol-agua que contiene 18 moles por ciento de etanol para su destilación a 101.3 kPa (1 atm). La relación de vaporización es de 75 moles/h y la especificación del producto es de 80 moles % de etanol. Para este intento, se escoge $L/V = 0.75$, lo que corresponde a una relación de reflujo de $R = 3.0$. Si el sistema tiene siete platos teóricos (obsérvese que la olla se considera como un plato teórico), determinen la cantidad de moles de producto que se obtendrán, la composición de los residuos y el periodo que necesitará la destilación.

Con los datos de equilibrio de vapor-líquido, trácese un diagrama $y-x$. Luego, dibújense varias líneas de operación con una inclinación de 0.75. Obsérvese la composición en la intersección a 45 grados y grafíquense siete platos en cada una para encontrar el valor de equilibrio para los productos del fondo. Algunos resultados se dan en la siguiente tabla:

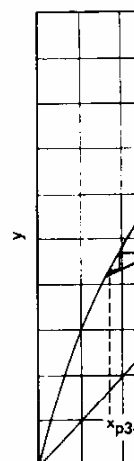


FIG. 13-91 Método

x_D
0.800
.795
.790
.785
.780
.775

Utilícese un pro x_{pi} de 0.18 y varíe trazando gráficamente cuando $x_{pf} = 0.04$. $\ln (M_i/M_f)$ de mod 424 = 96 moles. A

θ

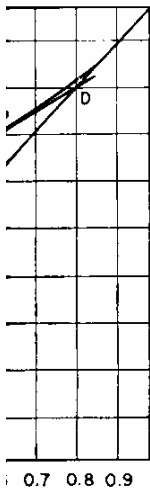
Rectificación p
[Trans. Am. Inst. C
ecuación para este
despreciable:

$$\theta = \frac{M_i (x_i}{$$

donde se definen l
determinar la canti

En la figura 13-92:
variable. La comp
crementando el ref
la composición de
variables ($= L/V$),
mero apropiado de
diente de los produ

Como ejemplo,
ma mezcla que se t
piló la tabla sigue



10, X

en la curva de equilibrio

(13-157)

(13-158)

desarrollo de esas ecuaciones en la figura 13-91. Se puede ver que la línea de operación recta, con la composición del producto de fondo, y la composición del producto de destilado, en la obra en la que se realiza una composición constante (13-153) permite determinar el número de platos necesarios para la realización de una destilación por lotes.

mezcla de 520 moles por ciento de etanol de vaporización de 80 moles % de etanol que corresponde a siete platos teóricos, determinarán la composición de la destilación. Se hace un diagrama con una inclinación de 45 grados y se traza el valor de equilibrio de los productos de fondo.

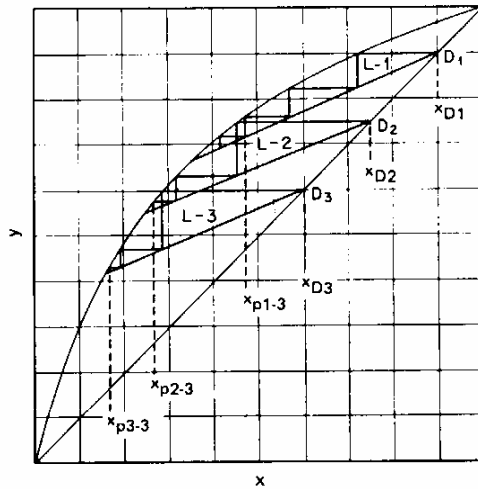


FIG. 13-91 Método gráfico para operaciones de reflujo constante.

x_D	x_p	$x_D - x_p$	$1/(x_D - x_p)$
0.800	0.323	0.477	2.097
.795	.245	.550	1.820
.790	.210	.580	1.725
.785	.180	.605	1.654
.780	.107	.673	1.487
.775	.041	.734	1.362

Utilícese un procedimiento de tanteo mediante la integración entre x_{pi} de 0.18 y varios límites inferiores y converge el procedimiento, trazando gráficamente los resultados. Se descubre que $x_{Dprom} = 0.80$ cuando $x_{pf} = 0.04$, en cuyo momento, el valor de la integral $= 0.205 = \ln(M_i/M_f)$, de modo que $M_i = 424$ moles. Producto $= M_i - M_f = 520 - 424 = 96$ moles. A partir de la ecuación (13-157), se tiene que

$$\theta = \frac{(4)(520)(e^{0.205} - 1)}{(75)(e^{0.205})} = 5.2 \text{ h}$$

Rectificación por lotes a composición constante de domo Bogart [Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 33, 139 (1937)] desarrolló a la siguiente ecuación para este caso, suponiendo que la retención de la columna sea despreciable:

$$\theta = \frac{M_i(x_D - x_{pf})}{V} \int_{x_{pf}}^{x_D} \frac{dx_p}{(1 - L/V)(x_D - x_p)^2} \quad (13-159)$$

donde se definen los términos como antes. A continuación, se puede determinar la cantidad destilada por medio de

$$M_i - M_f = \frac{M_i(x_{pi} - x_{pf})}{x_D - x_{pf}} \quad (13-160)$$

En la figura 13-92 se muestra el progreso de una destilación de reflujo variable. La composición de la destilación se mantiene constante, incrementando el reflujo, conforme se va haciendo cada vez más diluida la composición de la olla. Se trazan líneas de operación con pendientes variables ($= L/V$) desde la composición del destilado y se traza el número apropiado de platos para determinar la composición correspondiente de los productos del fondo.

Como ejemplo, sea la destilación a composición constante de la misma mezcla que se utilizó para el ejemplo del reflujo constante. Se compiló la tabla siguiente:

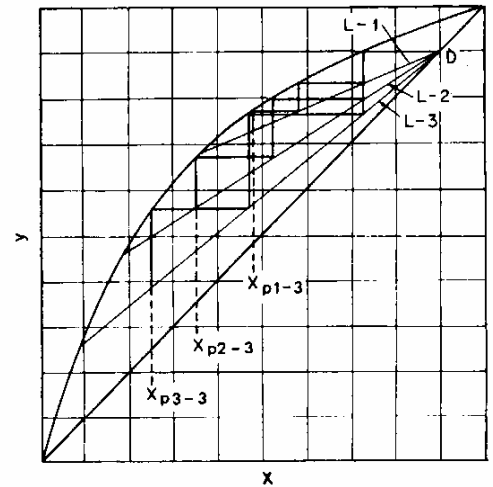


FIG. 13-92 Método gráfico para operaciones de composición constante.

L/V	x_p	$x_D - x_p$	$1/(1 - L/V)(x_D - x_p)^2$
0.600	0.654	0.147	115.7
.700	.453	.348	27.5
.750	.318	.483	17.2
.800	.143	.658	11.5
.850	.054	.747	11.9
.900	.021	.780	16.4

Si se integra gráficamente el lado derecho de la ecuación (13-159), utilizando un límite para x_{pf} de 0.04, el valor de la integral es de 1.615 y el tiempo es:

$$\theta = \frac{(520)(0.800 - 0.180)(1.615)}{75} = 7.0 \text{ h}$$

La cantidad destilada se puede determinar mediante la ecuación (13-160).

$$M_i - M_f = \frac{(520)(0.180 - 0.040)}{0.800 - 0.040} = 96 \text{ mol}$$

Otros métodos operacionales Uno de los métodos de control más populares para destilaciones difíciles en laboratorio o industriales es la **operación de ciclaje**. La aplicación de este proceso a columnas industriales ha tenido resultados mixtos. La forma más común de control de ciclaje es hacer funcionar la columna a reflujo total, hasta que se establezca el equilibrio, retirando el destilado completo durante un periodo breve y, luego, volviendo al reflujo total. Un método alternativo consiste en interrumpir el flujo de vapor a la columna en forma periódica, mediante la utilización de una válvula de mariposa accionada por mediación de un solenoide, en la línea de vapor de la olla. En ambos casos, las ecuaciones necesarias para describir el sistema son muy complejas como lo demuestran Schrodt y asociados [Chem. Eng. Sci., 22, 759 (1967)]. El método más seguro para establecer las relaciones del ciclo es el de los ensayos experimentales con una columna en funcionamiento. Varios investigadores han sugerido también la posibilidad de programar la destilación por lotes para alcanzar la optimización del tiempo mediante una variación adecuada de la relación de reflujo. La obra de Coward [Chem. Eng. Sci., 22, 503 (1967)] contiene un análisis completo.

La **elección del modo operacional** depende de las características del sistema específico, las especificaciones de los productos y las preferencias del ingeniero, al establecer una secuencia de control. Es probable que el método más directo y común sea el de **reflujo constante**. El

funcionamiento se puede regular mediante un divisor de reflujo cronometrado, un controlador de la relación, o bien, sencillamente, un par de rotámetros. Puesto que la composición cambia con el tiempo, se debe encontrar alguna forma de estimar la composición promedio acumulada del destilado, para definir el punto extremo. Esto no constituye un problema cuando la especificación no es crítica o cuando se define con precisión el cambio de composición del destilado. Cuando la composición del destilado cambia lentamente conforme pasa el tiempo, resulta difícil determinar el punto de corte. Al funcionar con *composición constante* (reflujo variable), se alcanza automáticamente la especificación, si se puede enlazar el control a alguna variable física que sea sensible a la composición. La ventaja relativa, en lo que se refiere al índice, de los dos sistemas, depende de los materiales separados y el número de platos teóricos que hay en la columna. Los resultados de una comparación de rapidez de destilación, utilizando la misma composición inicial y final del contenido de la olla, para el sistema de benceno-tolueno, se dan en la figura 13-93. Se presenta una instrumentación típica de control en una obra de Block [Chem. Eng., 74, 147, (Jan. 16, 1967)]. Los procedimientos de control para el funcionamiento de *ciclaje del reflujo y el vapor* y para el proceso de *tiempo óptimo*, son en gran parte un asunto que depende de las pruebas empíricas.

Efecto de la retención en la columna Cuando la retención de un líquido en las bandejas o platos y en el condensador no es despreciable en comparación con la retención en el rehervidor, la composición del destilado a una relación de reflujo constante cambia con el tiempo con una rapidez diferente que cuando la retención en la columna es despreciable. Hay dos efectos que hacen que varíe la rapidez. En primer lugar, con una retención apreciable en la columna, la composición de la carga que va al rehervidor será más alta en el componente ligero que la composición del líquido en el rehervidor al comienzo de la destilación; la razón es que, antes de iniciar el retiro del producto, se debe suministrar la retención de la columna y su composición promedio es más alta que la del líquido de carga del que procede. Así, pues, cuando se inicia el retiro del producto del domo, la composición en el rehervidor será más baja que lo que sería si no hubiera retención en la columna, y la separación resulta más difícil. El segundo efecto de la retención en la columna es hacer más lenta la velocidad de intercambio de los componentes; la retención ejerce un efecto de inercia que evita que la composición cambie con tanta rapidez como lo haría de otro modo y, por lo común, mejora la separación. Puesto que esos dos efectos se producen al mismo tiempo y su importancia cambia en el curso de

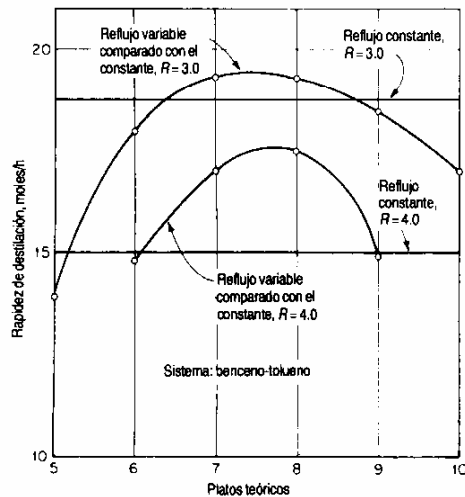


FIG. 13-93 Comparación de modos de operación para una columna por lotes.

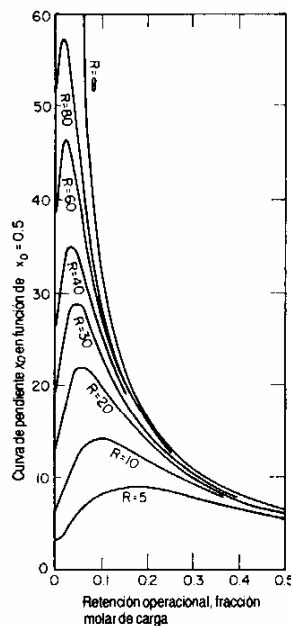


FIG. 13-94 Finura de la separación por lotes en función de la retención operacional y la relación de reflujo (L/D) para una mezcla equimolar de ciclohexano-heptano en columnas con 25 platos teóricos [Houtman y Husain, Chem. Eng. Sci., 5, 180 (1956)].

la destilación, es difícil predecir si el efecto general de la retención será provechoso o perjudicial; resulta igualmente difícil estimar la magnitud del efecto de retención.

Pigford, Tepe y Garrahan [Ind. Eng. Chem., 43, 2592 (1951)] presentan un análisis más detallado de los efectos de la retención. Dichos autores predicen los efectos de la retención en la columna sobre la *finura de la separación* mediante soluciones obtenidas por computadora para las ecuaciones diferenciales pertinentes. Rose y colaboradores [Ind. Eng. Chem., 32, 668, 673 (1940); 33, 594 (1941); 42, 1876, 2145 (1950); 43, 2459, 2608 (1951); 44, 1480 (1952); y Chem. Eng. Prog., 48, 549 (1952); 49, 15 (1953)] contribuyeron mucho a la teoría sobre este tema e investigaron también experimentalmente los efectos de la retención.

Los métodos de Pigford y Rose permiten predecir una curva de destilación (como la de la Fig. 13-87) para cualquier conjunto dado de condiciones, mediante la resolución por computadora de las ecuaciones diferenciales bastante complejas que se aplican. No obstante, una ecuación desarrollada por Zuideweg [Chem. Ind. Tech., 25, 297 (1953)] permite que se haga un cálculo directo de la relación de reflujo que se necesita para obtener cierta finura de separación para valores dados de retención en la columna y números dados de platos; las relaciones de Zuideweg aparecen también en un artículo de Houtman y Husain [Chem. Eng. Sci., 5, 178 (1956)]. En la figura 13-94 se muestra un resultado típico, tomado de la última referencia. Más recientemente, Converse y sus colaboradores [Ind. Eng. Chem. Fundam., 4, 475 (1965)] escribieron los efectos de la retención sobre la optimización de la destilación por lotes y presentaron un método aproximado para tomar en cuenta este efecto.

Procedimientos rigurosos de cálculo basados en computadoras Es obvio que un conjunto de curvas, como las mostradas en la figura 13-93, para una mezcla binaria son muy tediosas de obtener por métodos manuales. Las curvas mostradas en la figura 13-88, para una destilación intermitente de componentes múltiples son extremadamente difíciles de de-

sarrollar por métodos década de los sesenta, se generó de cálculo, para la componentes múltiples, (1960)] desarrollaron una retención adiabática del plat balances de energía no estaban en equilibrio los platos. Se propuso la simulación. Meade presentó un modelo, que incluía las volúmenes alrededor de se hicieron fueron tención despreciable de un volumen con J., 14, 190 (1968)] solución basado en ramente varias col recientemente, Bos cal Process Design Chemical Engineers delo, proporcionó ciones y utilizó pi para manejar efici complicada del pro multicomponentes para mostrar la nat

Considérese un multicomponente na de destilación o platos teóricos o el de reflujo. La mez suministra calor. E totalmente y se de extrae destilado de reflujo total, a una comenzando con molar constante y 13-95. En forma si tal manera que la v reflujo total. Opic se puede mantener velocidad del desti na de destilación o un reacondo me tes en la mezcla y.

Los balances m de reflujo, los plat

$$\frac{dx_{i,0}}{dt} = - \left[\frac{L_0}{M_i} \right]$$

$$\frac{dx_{i,j}}{dt} = \left(\frac{L_{j-1}}{M_i} \right) + \left[\frac{K_{i,j+1}V_j}{M_i} \right]$$

sarrollar por métodos manuales. Por consiguiente, desde principios de la década de los sesenta, cuando se dispuso de grandes computadores digitales, se generó interés en desarrollar los procedimientos rigurosos de cálculo, para la destilación intermitente de mezclas binarias y de componentes múltiples. Para mezclas binarias, con volatilidad relativamente constante, Huckaba y Danly [Am. Inst. Chem. Eng. J., 6, 335 (1960)] desarrollaron un programa para computadora en el que se suponía una retención de masa constante en los platos, una operación adiabática del plato y relaciones lineales de entalpía, pero incluía los balances de energía alrededor de cada plato y permitía el uso de platos que no estaban en equilibrio, por medio de las eficiencias especificadas para los platos. Se proporcionaron los datos experimentales para hacer válida la simulación. Meadows [Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 46, 59, 48 (1963)] presentó un modelo de destilación intermitente con multicomponentes, que incluía las ecuaciones de los balances de energía, materia y volumen alrededor de los platos teóricos. Las únicas suposiciones que se hicieron fueron las de un perfecto mezclado en cada plato, una retención despreciable de vapor, una operación adiabática y la retención de un volumen constante en el plato. Distefano [Am. Inst. Chem. Eng. J., 14, 190 (1968)] amplió el modelo y desarrolló un procedimiento de solución basado en computadora, que se utilizó para simular satisfactoriamente varias columnas comerciales de destilación intermitente. Más recientemente, Boston y cols. [Foundations of Computer-Aided Chemical Process Design, vol. II, ed. by Mah y Seider, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1981, p. 203] amplió aún más el modelo, proporcionó una variedad de conjuntos prácticos de especificaciones y utilizó procedimientos numéricos modernos y ecuaciones, para manejar eficientemente la naturaleza no lineal y, con frecuencia, complicada del problema que representa la destilación intermitente de multicomponentes. El modelo más simple de Distefano se utilizará para mostrar la naturaleza no lineal y difícil de esta destilación.

Considérese una operación simple de destilación intermitente o de multicomponentes, como la que aparece en la figura 13-95. La columna de destilación consta de una olla o recalentador, una columna con N platos teóricos o el empaque equivalente y un condensador y su tambor de reflujo. La mezcla a destilar se carga en el recalentador, al cual se suministra calor. El vapor que sale por el plato superior se condensa totalmente y se drena hacia el tambor de reflujo. Inicialmente, no se extrae destilado del sistema, sino que se establece una condición de reflujo total, a una velocidad determinada de vapor. Posteriormente, comenzando con el tiempo $t=0$, se extrae destilado, a una velocidad molar constante y se envía a un recipiente, que no aparece en la figura 13-95. En forma simultánea, se establece una razón fija de reflujo, de tal manera que la velocidad del vapor de la parte superior no cambie, a reflujo total. Opcionalmente, el calor que se suministra al recalentador se puede mantener constante y permitirse que varíe en proporción a la velocidad del destilado. Las ecuaciones de Distefano, para una columna de destilación operada de este modo son las siguientes (después de un reacomodo menor), donde i, j se refiere a i -ésimo de C componentes en la mezcla y al j -ésimo de N platos teóricos.

Los balances molares de los 3s, para el condensador total con tambor de reflujo, los platos y el recalentador, son, respectivamente

$$\frac{dx_{i,0}}{dt} = - \left[\frac{L_0 + D + \frac{dM_0}{dt}}{M_0} \right] x_{i,0} + \left[\frac{V_1 K_{i,1}}{M_0} \right] x_{i,1} \quad i = 1 \text{ para } C \quad (13-161)$$

$$\frac{dx_{i,j}}{dt} = \left(\frac{L_{j-1}}{M_j} \right) x_{i,j-1} - \left[\frac{L_j + K_{i,j} V_j + \frac{dM_j}{dt}}{M_j} \right] x_{i,j} + \left[\frac{K_{i,j+1} V_{j+1}}{M_j} \right] x_{i,j+1} \quad i = 1 \text{ para } C \quad j = 1 \text{ para } N \quad (13-162)$$

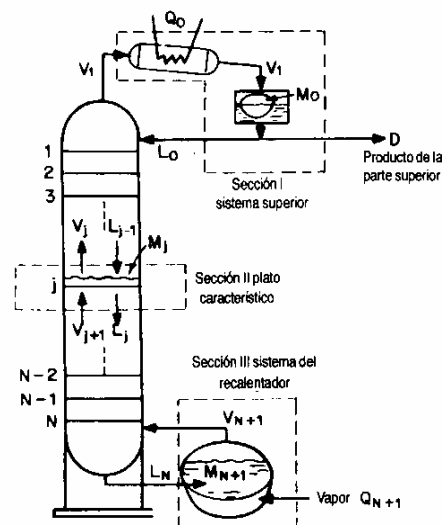


FIG. 13-95 Diagrama esquemático de una columna de destilación intermitente. [Distefano, Am. Inst. Chem. Eng. J., 14, 190 (1968)].

$$\frac{dx_{i,N+1}}{dt} = \left(\frac{L_N}{M_{N+1}} \right) x_{i,N} - \left[\frac{V_{N+1} K_{i,N+1} + \frac{dM_{N+1}}{dt}}{M_{N+1}} \right] x_{i,N+1} \quad i = 1 \text{ para } C \quad (13-163)$$

donde $L_0 = RD$

El balance total molar para el condensador total con tambor de reflujo y los platos es, respectivamente,

$$V_1 = D(R + 1) + \frac{dM_0}{dt} \quad (13-164)$$

$$L_j = V_{j+1} + L_{j-1} - V_j - \frac{dM_j}{dt} \quad j = 1 \text{ para } N \quad (13-165)$$

El balance de energía en el j -ésimo plato es;

$$V_{j+1} = \frac{1}{(H_{V,j+1} - H_{L,j})} \left[V_j (H_{V,j} - H_{L,j}) - L_{j-1} (H_{L,j-1} - H_{L,j}) + M_j \frac{dH_{L,j}}{dt} \right] \quad j = 2 \text{ para } N + 1 \quad (13-166)$$

donde H_v y H_L son las entalpías molares del vapor y líquido, respectivamente.

Los equilibrios de las fases:

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j} \quad i = 1 \text{ para } C \quad j = 1 \text{ para } N + 1 \quad (13-167)$$

La suma de las fracciones mol:

$$\sum_i y_{i,j} = \sum_i K_{i,j} x_{i,j} = 1.0 \quad j = 0 \text{ para } N + 1 \quad (13-168)$$

Las retenciones molares en el condensador con tambor de reflujo, los platos y el recalentador:

$$M_0 = G_0 \rho_0 \quad (13-169)$$

$$M_j = G_j \rho_j \quad j = 1 \text{ para } N$$

$$M_{N+1} = M_{N+1}^0 - \sum_{j=0}^N M_j - \int_0^t D dt \quad (13-170)$$

donde G representa la retención a volumen constante, M_{N+1}^0 es la carga inicial molar al recalentador y ρ es la densidad del líquido.

Los balances de energía en el condensador y recalentador son, respectivamente:

0.5

la retención será

la retención será

la retención será

la retención será

la retención será

$$Q_0 = V_1(H_{V1} - H_{L0}) - M_0 \frac{dH_{L0}}{dt} \quad (13-171)$$

$$Q_{N+1} = V_{N+1}(H_{V_{N+1}} - H_{L_{N+1}}) - L_N(H_{L_N} - H_{L_{N+1}}) + M_{N+1} \left(\frac{dH_{L_{N+1}}}{dt} \right) \quad (13-172)$$

La ecuación (13-172) se reemplaza por la siguiente ecuación del balance total de energía, si se especifica Q_{N+1} en lugar de D :

$$D = \frac{Q_{N+1} - H_{V1} \left(\frac{dM_0}{dt} \right) - \sum_{j=1}^{N+1} \left(\frac{d(M_j H_{Lj})}{dt} \right)}{(R+1)H_{V1} - RH_{L0}} \quad (13-173)$$

Con D y R especificadas, las ecuaciones (13-161) a (13-173) representan un conjunto acoplado de $(2CN + 3C + 4N + 7)$ ecuaciones, que constituyen un problema del valor inicial con un número igual de incógnitas dependientes del tiempo, a saber $(CN + 2C)x_{ij}$, $(CN + C)y_{ij}$, $(N)L_j$, $(N+1)V_j$, $(N+2)T_j$, $(N+2)M_j$, Q_0 , y Q_{N+1} , donde las condiciones iniciales, a $t=0$, para todas las incógnitas se obtienen, al determinar la condición de régimen permanente a reflujo total, para las especificaciones del número de etapas teóricas, la cantidad y composición de la carga inicial, las retenciones de volumen y la velocidad molar del vapor, que sale de la etapa superior y entra al condensador.

Se han analizado varios procedimientos para resolver las ecuaciones (13-161) a (13-173), que van desde un método de partición total, para resolver las ecuaciones una por una, como el mostrado por Distefano, hasta el método completamente simultáneo. Independientemente del método utilizado, por lo general, se pueden aplicar las siguientes consideraciones:

1. Las derivadas o velocidades de cambio de la retención de líquido en el plato y el sistema condensador y tambor de reflujo, con respecto al tiempo son lo suficientemente pequeñas, en comparación con las velocidades totales de flujo, que se pueden estimar con estas derivadas, por medio de cambios en los incrementos sobre el paso anterior de tiempo. Las derivadas de la entalpía del líquido con respecto al tiempo se pueden aproximar del mismo modo. La derivada de la retención de líquido en el recalentador, también puede aproximarse de la misma manera, excepto cuando las razones de reflujo son bajas.

2. Las ecuaciones diferenciales ordinarias (13-161) a (13-163), para las velocidades de cambio de las fracciones mol de las fases líquidas son no lineales, porque los coeficientes de x_{ij} cambian con respecto al tiempo. Por consiguiente, deben utilizarse métodos numéricos de integración, con relación al tiempo. Además, las ecuaciones pueden ser difíciles de integrar en forma rápida y precisa, porque pueden constituir un sistema llamado duro, como lo consideró Gear (*Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1971). La selección del paso de tiempo, para los procedimientos simples numéricos (como por ejemplo, los métodos de Euler y Runge-Kutta) de los conjuntos de integración de las ecuaciones diferenciales ordinarias en los problemas del valor inicial pueden estar regulados por consideraciones de estabilidad o error de truncamiento. Los errores de truncamiento de las variables dependientes, apenas se pueden apreciar y, por lo general, se acumulan en forma gradual, con el tiempo. Generalmente, la inestabilidad causa errores repentinos y severos, que son muy notables. Cuando las ecuaciones son duras, deben utilizarse controles de estabilidad y pasos extremadamente pequeños de tiempo, para evitar la inestabilidad. Una medida común de la severidad de la dureza es la razón de dureza $|\lambda|_{\max}/|\lambda|_{\min}$, donde λ es un valor propio, para la matriz jacobiana del conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias. Para las ecuaciones (13-161) a (13-163), el jacobiano de la matriz es tridiagonal, si las ecuaciones y variables se acomodan por etapas (de arriba hacia abajo), para cada componente en orden. Por ejemplo, para dos componentes, un condensador, un plato de equilibrio y un recalentador, la matriz es como sigue:

Para una matriz general del jacobiano, que pertenece a C componentes y N platos teóricos, como lo demostró Distefano [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 14, 946(1968)] se puede utilizar el teorema del círculo de Gerschgorin (Varga, *Matrix Iteration Analysis*, Prentice Hall, Englewood

Cliffs, N.J., 1962), para obtener los límites máximos y mínimos en los valores propios absolutos. En consecuencia,

$$|\lambda|_{\max} \leq \max_{j=1,N} \left[\left(\frac{L_{j-1}}{M_j} \right) + \left(\frac{L_j + K_{Lj}V_j + \frac{dM_j}{dt}}{M_j} \right) + \left(\frac{K_{Lj+1}V_{j+1}}{M_j} \right) \right]$$

El máximo valor propio absoluto corresponde al componente con el valor más grande de $K(K_{Lj})$ y el plato con la retención más pequeña. Por consiguiente, si se desprecia la derivada y cualquier variación de L_j , V_j y K_{Lj}

$$|\lambda|_{\max} \approx 2 \left[\frac{L_j + K_{Lj}V_j}{M_j} \right] \quad (13-174)$$

Con un desarrollo similar, el límite mínimo superior del valor propio corresponde al componente con el valor más grande de K y a la retención más grande, que se presenta en el recalentador. Por consiguiente,

$$|\lambda|_{\min} = \left[\frac{L_N + K_{LN}V_N}{M_{N+1}} \right] \quad (13-175)$$

En consecuencia, el límite inferior de la razón de dureza, al iniciarse la destilación intermitente está dado aproximadamente por

$$\frac{|\lambda|_{\max}}{|\lambda|_{\min}} = 2 \left(\frac{M_{N+1}^0}{M_N} \right)$$

donde M_{N+1} y M_N representan las retenciones molares en el recalentamiento inicial y en el plato del fondo, respectivamente. En el problema de muestra, presentado por Distefano (*ibid.*), para el cambio más pequeño, la razón aproximada de dureza inicial es del orden de 250, que no se considera un valor particularmente grande. Al utilizar el método explícito de integración, se requieren aproximadamente 600 incrementos de tiempo, que están controlados por criterios de estabilidad, para destilar 98% de la carga.

En el otro extremo de los problemas de muestra de Distefano, para la carga inicial más grande, la máxima razón de dureza es del orden de 1500, que se considera un valor relativamente grande. En este caso, se requieren más de 10 000 incrementos de tiempo, para destilar 90% de la carga inicial y el problema se maneja mejor con un integrador de dureza.

En el método de Distefano, las ecuaciones (13-161) a (13-173) se resuelven con una condición inicial de reflujo total, a $L_0 = D(R+1)$, a partir de las especificaciones. A $t=0$, L_0 se reduce, para iniciar la extracción de destilado. Por lo tanto, el procedimiento de cálculo es el siguiente:

1. Reemplácese L_j^0 por $L_j^1 - D$, pero manténgase V_j^0 y todos los demás valores iniciales del cálculo del reflujo total.

2. Reemplácese las derivadas de la retención en las ecuaciones (13-161) a (13-163) por las ecuaciones del balance de materia de las etapas totales (es decir, $dM_j/dt = V_{j+1} + L_{j-1} - V_j - L_j$) y resuélvase las ecuaciones resultantes una por una, por medio del paso predictor del método de integración explícita, para un incremento de tiempo que se determina mediante consideraciones de estabilidad y truncamiento. Si las fracciones mol para un plato en especial no suman 1, normalícelas.

3. Calcúlese un nuevo conjunto de temperaturas de la etapa, con base en la ecuación (13-168) y calcúlese el conjunto correspondiente de fracciones mol de la fase vapor, a partir de la ecuación (13-167).

4. Calcúlese las los platos y del caloricor y vapor. Deten respecto al tiempo.
5. Con base en el vo conjunto de val y el vapor.

6. Calcúlese la ración (13-170).

7. Repítanse los incremento de tien sos predictores y/ Distefano (*ibid.*) i cuados.

8. Calcúlese la sador y el recalenti

9. Repítanse lo

Métodos más fle

za, en los cálculos d estables de integra

(*op. cit.*). Boston y liza una técnica de

conocida como el gas con puntos de

men mezclas no ic del modelo de Di

mentaciones mül transferencia de c

proceso de destila ración. Al princip

carga adicional, l les se pueden vac

La especificacio tación, la extracci

ferencia de calor siguientes deben

destilado, la velc sador y la carga

cuando se alcanz siguiente lista: la

en el recalentado

as y mínimos en los

$$\left(\frac{dM_i}{dt} \right) + \left(\frac{K_{i,j+1} V_{j+1}}{M_j} \right)$$

componente con el
acción más pequeña.
alquier variación de

(13-174)

ior del valor propio
de K y a la reten-
r. Por consiguiente,

(13-175)

areza, al iniciarse la
ste por

ares en el recalenta-
nte. En el problema
el cambio más pe-
el orden de 250, que
li utilizar el método
lamente 600 incre-
rios de estabilidad,

de Distefano, para la
es del orden de 1500,
ste caso, se requieren
90% de la carga ini-
r de dureza.

51) a (13-173) se re-
 $L_0 = D(R+1)$, a partir
ciar la extracción de
es el siguiente:

se V_j^0 y todos los de-

las ecuaciones (13-
ateria de las etapas
suelvanse las ecua-
predictor del méto-
e tiempo que se de-
y truncamiento. Si
pan 1, normalcelas.
ras de la etapa, con
ito correspondiente
uación (13-167).

4. Calcúlese las densidades del líquido, las retenciones molares de los platos y del condensador con tambor de reflujo y las entalpías del licor y vapor. Determinense las derivadas de retención y entalpías con respecto al tiempo, por aproximaciones de diferencias directas.

5. Con base en las ecuaciones (13-164) a (13-166) calcúlese un nuevo conjunto de valores de las velocidades molares de flujo del líquido y el vapor.

6. Calcúlese la retención molar del recalentador, con base en la ecuación (13-170).

7. Repítanse los pasos 2 a 6, con un paso corrector, para el mismo incremento de tiempo. Repítanse nuevamente cualesquiera de los pasos predictores y/o predictores correctores que sean aconsejables. Distefano (*ibid.*) analiza y compara varios métodos explícitos adecuados.

8. Calcúlese las velocidades de transferencia de calor en el condensador y el recalentador, a partir de las ecuaciones (13-171) y (13-172).

9. Repítanse los pasos 2 a 8, para incrementos subsiguientes de tiempo, hasta que se haya extraído la cantidad deseada de destilado.

Métodos más flexibles y eficientes, que pueden hacer frente a la dureza, en los cálculos de destilación intermitente utilizan los procedimientos estables de integración implícita, como por ejemplo, el método de Gear (*op. cit.*). Boston y cols. (*op. cit.*) analizan este método, que también utiliza una técnica de resolución de las ecuaciones con dos separaciones, conocida como el algoritmo "dentro-fuera", que puede manejar cargas con puntos de ebullición amplios y estrechos, aun cuando se formen mezclas no ideales en grado sumo. Además de las características del modelo de Distefano, el modelo de Boston *et al.* permite las alimentaciones múltiples, la extracción de las corrientes laterales, la transferencia de calor en los platos y el destilado de vapor, y divide el proceso de destilación intermitente en una secuencia de pasos de operación. Al principio de cada paso, el recalentador puede recibir una carga adicional, los receptores de destilado y de las corrientes laterales se pueden vaciar y el depósito de alimentación se puede rellenar. Las especificaciones para un paso de operación incluyen la alimentación, la extracción de la corriente lateral y las velocidades de transferencia de calor en los platos. Además, dos de las cinco variables siguientes deben especificarse: la razón de reflujo, la velocidad de destilado, la velocidad del vapor rehevado, las cargas del condensador y la carga del recalentador. Un paso de operación termina cuando se alcanza un criterio especificado, que se selecciona de la siguiente lista: la duración del periodo, la pureza de un componente en el recalentador, el destilado o el acumulador de destilado, la can-

tidad de material en el recalentador o en el acumulador de destilado y la temperatura del recalentador o condensador. La pureza se especifica de tal modo que se cubre la pureza que se incrementa o decrecienta. Por último, la configuración y condiciones de operación de la columna (número de platos, retenciones, presiones en los platos y las velocidades de transferencia de calor en los platos, la alimentación y las corrientes laterales) se pueden cambiar al principio de cada pasode operación. Además, las propiedades físicas se pueden calcular, a partir de varias correlaciones, que incluyen los modelos de las ecuaciones de estado y de los coeficientes de actividad.

Ejemplo 11: Cálculo de una destilación intermitente de multicomponentes

Una carga de 45.4 kg · mol (100 lb · mol) con 25% mol de benceno, 50% mol de monoclorobenceno (MCB) y 25% mol de ortodichlorobenceno (DCB) se destila en una torre intermitente, que consta de un recalentador, una columna con 10 etapas teóricas, un condensador total, un tambor de reflujo y un acumulador de destilado. Las retenciones en el condensador con tambor de reflujo y los platos son 0.0056 y 0.00056 m³ (0.2 y 0.02 pie³), respectivamente. Las presiones son 101.3, 107.6, 117.2 y 120.7 kPa (14.696, 15.6, 17 y 17.5 psia) a la salida del condensador, la etapa superior, la etapa de fondo y el recalentador, respectivamente. En un principio, la columna se opera en condiciones de reflujo total, con una velocidad del vapor rehevado, que sale del recalentador de 45.4 (kg · mol)/h [100(lb · mol)/h]. Posteriormente, $u_T = 0$, la velocidad del vapor rehevado se incrementa a 90.8 (kg · mol)/h [200(lb · mol)/h] y la razón de reflujo se establece a 3. En estas condiciones, el lote se destila en tres pasos. En el primero, que se diseñó para obtener un producto rico en benceno termina cuando la fracción mol de benceno en el destilado, que se envía al acumulador ha disminuido hasta 0.100, o bien, después de 2 h. El objeto del segundo paso de operación es la recuperación de un producto rico en MCB y termina cuando la fracción mol de MCB en el destilado, disminuye hasta 0.400, o bien, después de un periodo de 2 h, desde que se inició este paso. La tercera etapa termina cuando la fracción mol de DCB, en el recalentador alcanza un valor de 0.98, o bien, después de 2 h de iniciada esta etapa. Se suponen condiciones de las soluciones y los gases, de tal manera que se pueda utilizar la ley de Raoult para obtener los valores de K . Los cálculos se realizaron por medio del método de Boston y cols. (*op. cit.*).

En primer lugar, la condición de reflujo total se calcula, por medio de una serie de cómputos etapa por etapa desde el recalentador hasta el condensador. Para el primer conjunto de cálculos, se supone que la composición del recalentador es igual a la de la carga inicial. Esta composición se ajusta, mediante un balance de materia, para iniciar cada uno de los conjuntos subsiguientes, hasta llegar a la convergencia. Los resultados se muestran en la tabla 13-30. Con base en estos datos, la razón inicial de dureza es aproximadamente $[2(99.74)/0.01218] = 16\,400$. Por consiguiente, las ecuaciones son bastante duras y se prefirió un método de integración implícita. El detalle de las condiciones calculadas al final del primer paso de operación aparecen en la tabla 13-31. Un breve resumen de las condiciones para cada uno de los tres pasos de operación se calculó como sigue:

TABLA 13-30 Condiciones de reflujo total

Etapa	$T, ^\circ\text{F}$	$L, (\text{lb} \cdot \text{mol})/\text{h}$	$M_i, \text{lb} \cdot \text{mol}$	x		
				Benceno	MCB	DCB
Condensador	175.94	116.4	0.1307	1.000	0.525×10^{-7}	0.635×10^{-15}
1	179.46	117.4	0.01304	1.000	0.266×10^{-6}	0.164×10^{-13}
2	180.05	117.5	0.01303	1.000	0.135×10^{-5}	0.424×10^{-12}
3	180.64	117.5	0.01303	1.000	0.683×10^{-5}	0.109×10^{-10}
4	181.22	117.6	0.01302	1.000	0.344×10^{-4}	0.279×10^{-9}
5	181.80	117.7	0.01302	1.000	0.173×10^{-3}	0.711×10^{-8}
6	182.41	117.7	0.01301	0.999	0.871×10^{-3}	0.180×10^{-6}
7	183.14	117.5	0.01300	0.996	0.435×10^{-2}	0.454×10^{-5}
8	184.54	116.4	0.01295	0.979	0.209×10^{-1}	0.112×10^{-3}
9	189.08	111.8	0.01278	0.901	0.965×10^{-1}	0.250×10^{-2}
10	205.91	100.0	0.01218	0.642	0.319	0.389×10^{-1}
Recalentador	250.96	0.0	99.74	0.248	0.501	0.251

NOTA: La carga del recalentador = 1 549 000 Btu/h. Para convertir grados Fahrenheit a grados Celsius $^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32)/1.8$; para convertir (lb · mol)/h, multiplíquese por 0.454 y para convertir lb · mol a kg · mol, multiplíquese por 0.454.

NOTA: Para convertir grados Fahrenheit a Celsius, $^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F} - 32)/1.8$; para convertir (lb · mol) a (kg · mol) multiplíquese por 0.454 y para convertir Btu por hora a kilojoules por hora multiplíquese por 1.055.

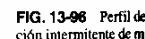
TABLA 13-31 Condiciones al final del primer paso de operación

$$\text{Tiempo} = 0.5963 \text{ h}$$

NOTA: Para convertir (lb · mol)/h a (kg · mol)/h, multiplíquese por 0.454 y para convertir lb · mol a kg · mol, multiplíquese por 0.454.

En la figura 13-96 aparece la gráfica de la composición instantánea del destilado (o reflujo) en función del destilado total acumulado, para los tres pasos de operación. Con base en estos resultados, un horario opcional de los pasos de operación puede programarse, para obtener tres cortes relativamente ricos y dos cortes intermedios, que se recirculan al siguiente lote. Un ejemplo es como sigue:

NOTA: Para converter lb · mol a kg · mol, multiplíquese por 0.454.



Como lo analizaron 36, 57, 2, (1961)), la operación continua los procedimientos de transición entre perturbaciones y variabilidad y las ve estrategias de operación de la variación resumió Schrodinger [El movimiento dinámico para obtener la llamada pueden agregarse controlarse, mediante la llamada respuesta a considerar el uso de

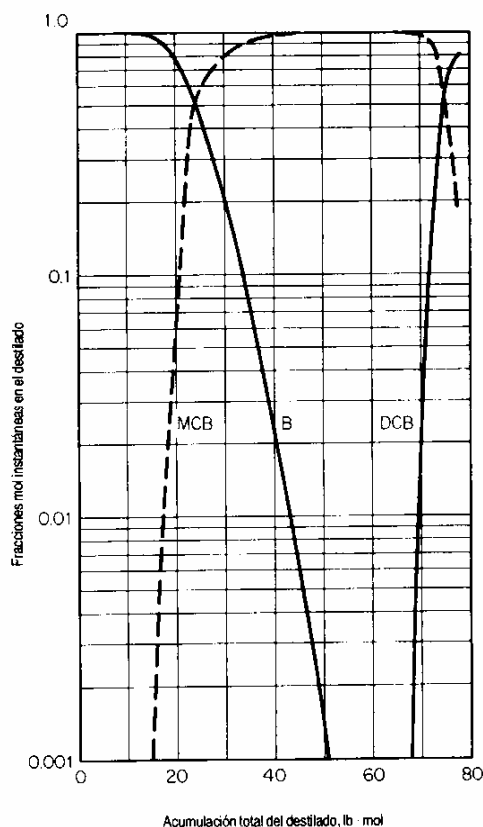


FIG. 13-96 Perfil de composiciones del destilado, para el ejemplo de destilación intermitente de multicomponentes.

De estos resultados, 22.98 lb·mol, o aproximadamente 23% de la carga se reciclaría para su redistilación. Todos los tres productos tienen una pureza, al menos de 98% en moles.

Destilación azeotrópica por lotes Se usan mucho las columnas por lotes para separaciones azeotrópicas. En lugar de utilizar columnas múltiples, se separan los cortes en almacenamiento para reutilización o destilación posterior. Por ejemplo, en la separación de *n*-butanol-agua, el proceso se inicia al cargar la mezcla original en la olla del alambique (Fig. 13-97). En la primera destilación, la fase de agua se acumula en un tanque de almacenamiento para procesamiento posterior. El segundo corte es una mezcla intermedia, rica en butanol, con las trazas restantes de agua. Se almacena también, para agregarse al lote siguiente. Los líquidos restantes son esencialmente *n*-butanol puro; pero también se pueden destilar para eliminar las impurezas. Si es así, la porción final del material se agrega a los lotes sucesivos hasta que se acumulen suficientes impurezas como para requerir la depuración. La fase de agua acumulada de varios lotes se destila. El destilado que contiene butanol se agrega al material de llegada y el agua restante de la olla se purga.

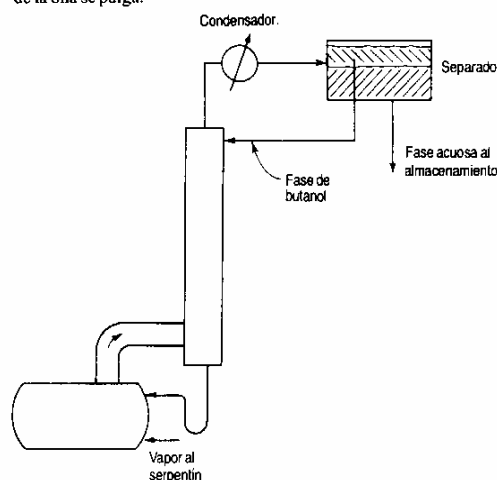


FIG. 13-97 Destilación azeotrópica de agua a partir de *n*-butanol en una columna por lotes.

DESTILACIÓN DINÁMICA

Como lo analizaron en detalle Archer y Rothfus [*Chem. Eng. Prog.*, 36, 57, 2, (1961)], el comportamiento dinámico o transitorio de una operación continua de destilación es importante para determinar 1) los procedimientos de puesta en marcha y paro, 2) las trayectorias de transición entre los estados permanentes, 3) el efecto de las perturbaciones y variaciones sobre el control, 4) los tiempos de residencia y las velocidades de transferencia de masa y 5) las estrategias de operación, que puede involucrar la imposición deliberada de las variaciones u oscilaciones cíclicas controladas, como lo resumió Schrodt [*Ind. Eng. Chem.*, 59(6)], 58 (1967). El comportamiento dinámico puede analizarse sin controladores en el sistema, para obtener la llamada respuesta de circuito abierto. En forma opcional, pueden agregarse controladores, para ciertas variables que deben controlarse, mediante la manipulación de otras variables, para obtener la llamada respuesta de circuito cerrado. En este último caso, se puede considerar el uso de controladores con diferentes niveles de compleji-

dad [es decir, de arranque y paro, proporcional (P), proporcional con acción integral (PI) y proporcional con acción integral y derivada (PID)], para los diferentes valores de los parámetros de afinación y, si se desea, se pueden incorporar válvulas específicas con características conocidas. En primer término, se mostrará un ejemplo de respuesta con circuito abierto de un tanque con evaporación instantánea de equilibrio. A continuación, una respuesta con circuito cerrado de una columna de destilación simple, para una mezcla binaria ideal y por último, una respuesta con circuito abierto de un caso complejo de destilación azeotrópica que involucra inestabilidad.

Vaporización instantánea de equilibrio Considérese un ejemplo dado por Holland (*Unsteady-State Processes with Applications in Multicomponent Distillation*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1966) de una vaporización o evaporación instantánea de equilibrio, isotérmica y con una sola etapa, a 93 °C (200 °F) y 2068 kPa (300 psia) de una mezcla, a las condiciones iniciales de régimen permanente,

DCB	
0.292 × 10 ⁻⁵	
0.124 × 10 ⁻⁴	
0.405 × 10 ⁻³	
0.124 × 10 ⁻³	
0.373 × 10 ⁻³	
0.111 × 10 ⁻²	
0.329 × 10 ⁻²	
0.969 × 10 ⁻²	
0.280 × 10 ⁻¹	
0.770 × 10 ⁻¹	
0.189	
0.376	

ión, fracciones mol	MCB	DCB
0.00447	0.00000	
0.55880	0.00000	
0.98821	0.00015	
0.55430	0.44570	
0.02000	0.98000	
0.11980	0.88020	
0.50000	0.25000	

pr 0.454.

mostradas en la figura 13-98a, donde M son las libras totales de retención de líquido en el tanque de evaporación instantánea y el tiempo de residencia correspondiente en el tanque es de 45.67 min. Al tiempo $t = 0^+$ ocurre un cambio importante en la composición de la alimentación (pero no en la velocidad molar total de alimentación) que incluye la adición de dos componentes más, que dan por resultado un segundo conjunto de condiciones a régimen permanente, para la misma temperatura y presión, como el que aparece en la figura 13-98b, donde el tiempo de residencia del líquido en el tanque es sólo de 0.59 min, para la misma retención molar total de líquido M , por el incremento sustancial de la velocidad molar de flujo del líquido que sale. Interesa determinar, en ausencia de cualquier controlador, el tiempo de transición requerido a la condición fijada de régimen permanente y el modo en que cambian las velocidades de flujo de los componentes de salida, durante la transición.

Si la retención molar de líquido en el tanque se mantiene constante (la llamada condición de circuito abierto) y se supone que está perfectamente mezclado y la retención de vapor en el tanque es despreciable, las ecuaciones que regulan el balance de materia y el equilibrio de fase dinámicos son:

$$M(dx_i/dt) = Fz_i - Vy_i - Lx_i \quad (13-176a)$$

$$F = V + L \quad (13-176b)$$

$$K_i = y_i/x_i \quad (13-176c)$$

$$\Sigma x_i - \Sigma y_i = 0 \quad (13-176d)$$

Las cantidades V y y_i en las ecuaciones (13-176a) y (13-176d) se pueden eliminar, al combinarlas con las ecuaciones (13-176b) y (13-176c) para obtener

$$dx_i/dt = a_i + b_i x_i + c_i L x_i \quad (13-177)$$

$$\Sigma(1 - K_i)x_i = 0 \quad (13-178)$$

donde $a_i = Fz_i/M$, $b_i = -FK_i/M$, y $c_i = (K_i - 1)/M$, que constituyen un conjunto de $C + 1$ ecuaciones algebraicas diferenciales. Estas se pueden reducir a un conjunto de C ecuaciones diferenciales de la siguiente manera. En primer lugar, obsérvese que

$$\Sigma(1 - K_i) \frac{dx_i}{dt} = 0 \quad (13-179)$$

se deduce de la ecuación (13-178), si los valores de K son independientes. Ahora, al multiplicar la ecuación (13-177) por $(1 - K_i)$,

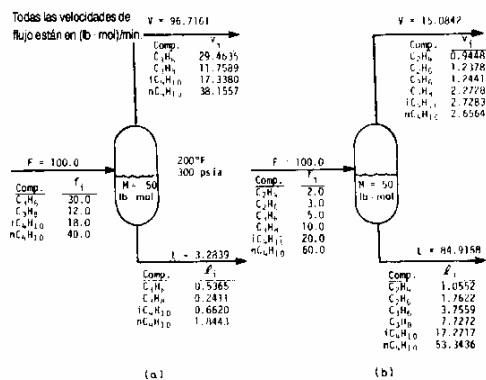


FIG. 13-98 Condiciones de equilibrio para la evaporación instantánea a régimen permanente. a) Caso 1, régimen permanente inicial. b) Caso 2, régimen permanente final.

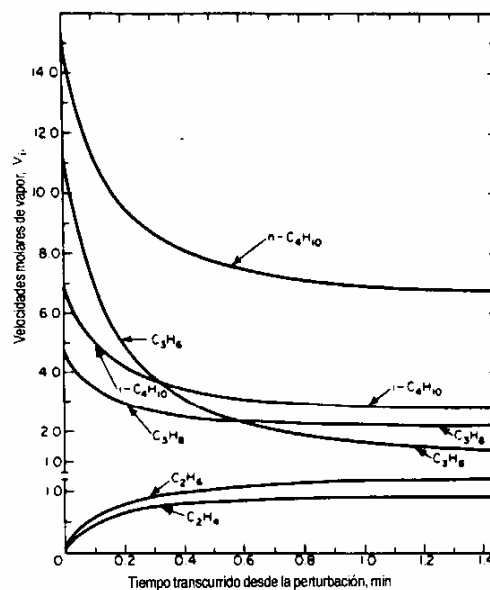


FIG. 13-99 Velocidades de flujo de los componentes en la fase vapor durante las condiciones dinámicas entre las condiciones a régimen permanente de la figura 13-98. (Holland, *Unsteady State Processes with Applications in Multicomponents Distillation*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1966).

sumar el resultado para los i componentes, combinarlo con la ecuación (13-179) y despejar el valor de L , se obtiene

$$L = - \frac{\Sigma[(1 - K_i)(a_i + b_i x_i)]}{\Sigma[(1 - K_i)c_i x_i]} \quad (13-180)$$

A continuación, la ecuación (13-180) se sustituye en la ecuación (13-177), para obtener

$$\frac{dx_i}{dt} = a_i + b_i x_i - c_i x_i \frac{\Sigma[(1 - K_i)(a_i + b_i x_i)]}{\Sigma[(1 - K_i)c_i x_i]} \quad i = 1 \text{ a } C \quad (13-181)$$

que es el conjunto deseado de C ecuaciones diferenciales, en términos de C valores de x_i . En este ejemplo particular, la ecuación (13-181) constituye un sistema duro, que al resolverlo con un integrador implícito estable del tipo Gear, se obtienen los resultados, mostrados en la figura 13-99, para $v_i = y_i V$. Es importante observar que a $t = 0^+$, cuando los valores de z_i cambian instantáneamente, como se aprecia en la figura 13-98, los valores de L y V , calculados con base en las ecuaciones (13-180) y (13-176b), también sufren un cambio drástico instantáneo, que va desde 3.2839 y 96.7161 hasta 62.27 y 37.73, respectivamente. En forma aproximada, 98% del cambio en la velocidad total de flujo del vapor en equilibrio se realiza en 0.75 min. Este ejemplo de evaporación instantánea isotérmica se puede ampliar fácilmente a las condiciones adiabáticas, mediante la adición de una ecuación transitoria, para el balance de energía. Además, el control de la retención se puede analizar, al no especificarle un valor constante, sino mediante la adición de una ecuación del controlador, para los transitorios de la retención, determinada por el nivel del líquido, en función del flujo del líquido existente a través de una válvula de control, cuyas características se conozcan, para un tipo especial de controlador de la retroalimentación (Harriott, *Process Control*, McGraw-Hill, New York, 1964; y Luyben, *Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York, 1973).

Destilación binaria
una mezcla binaria
con dos suposiciones
y flujo molar de vapor
rada al plato N_2 . Con
necesario incluir las
ni considerar variabl
el plato superior N_T
tención despreciable
reflujo tiene una rete
mente mezclado m_D
un controlador de ret
controlar la composi
para la fracción mol:
en la línea que regre
nes dinámicas, y_{NT} p
En el fondo de la
quido, en el que la
encuentra perfectam
través de este resumi
y el resto se toma co

Destilación binaria ideal Considérese la destilación dinámica de una mezcla binaria ideal, en la columna mostrada en la figura 13-100, con dos suposiciones: volatilidad relativa constante, con un valor de 2 y flujo molar de vapor constante, para una alimentación líquida saturada al plato N_T . Considerando el desarrollo de Luyben (*op. cit.*), no es necesario incluir las ecuaciones de balance de energía para cada plato ni considerar variables la presión y temperatura. El vapor que sale por el plato superior N_T está totalmente condensado, ya que existe una retención despreciable de líquido y el condensado que fluye al tanque de reflujo tiene una retención molar de líquido constante y está perfectamente mezclado M_D . La velocidad de reflujo L_{N_T+1} se varía, mediante un controlador de retroalimentación integral y proporcional (PI), para controlar la composición del destilado, en un punto establecido a 0.98, para la fracción mol x_D del componente ligero. La retención del reflujo en la línea que regresa al plato superior es despreciable. En condiciones dinámicas, y_{N_T} puede no ser igual a x_D .

En el fondo de la columna, se suministra un resumidero para el líquido, en el que la retención molar de líquido M_B es constante y se encuentra perfectamente mezclado. Una parte del líquido que fluye a través de este resumidero pasa a través del recalentador con termosifón y el resto se toma como producto de los fondos, a una velocidad molar

de flujo B . El vapor reheatado generado en el recalentador se varía, por medio del controlador de retroalimentación PI, para controlar la composición de los fondos, a un punto establecido de 0.02, para la fracción mol x_B del componente ligero. Las retenciones de líquido en el recalentador y las líneas procedentes del resumidero se consideran despreciables. Se supone que la composición del vapor reheatado y_B , está en equilibrio con la fracción mol del componente ligero x_B .

La retención de líquido M_n en cada uno de los platos de equilibrio se supone perfectamente mezclada pero varía con las fluctuaciones de las velocidades del líquido que sale de las charolas. La retención de vapor se supone despreciable en todas partes. Las velocidades molares de vapor de los platos varían con respecto al tiempo, pero en un instante, son iguales en todas partes.

Las ecuaciones dinámicas de balance de materia y equilibrio de fase, que corresponden a esta descripción son las siguientes:

Para todos los platos, n :

$$dM_n/dt = F_n + L_{n+1} - L_n \quad (13-182)$$

$$\frac{d}{dt}(M_n x_n) = F_n x_{F_n} + L_{n+1} x_{n+1} + V y_{n-1} - L_n x_n - V y_n \quad (13-183)$$

$$L_n = \bar{L}_n + (M_n - \bar{M}_n)/\beta \quad (13-184)$$

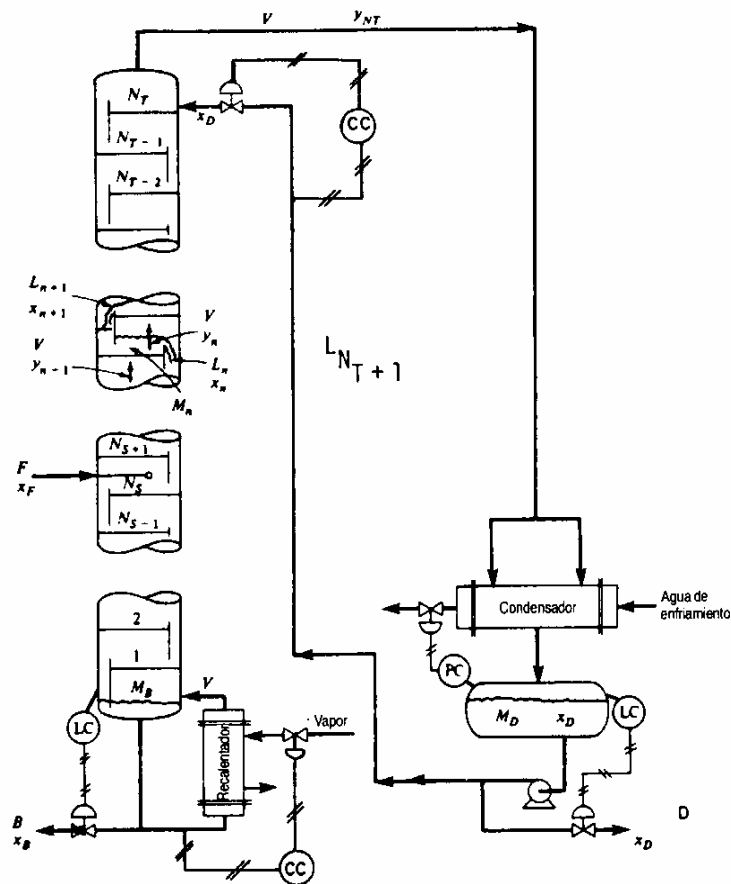
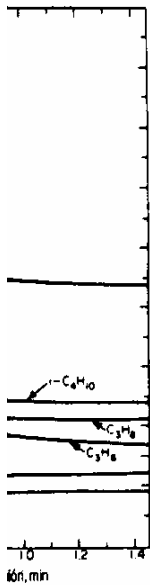


FIG. 13-100 Columna de destilación binaria; destilación dinámica de una mezcla binaria ideal.



en la fase vapor durante un periodo de tiempo en permanente de las aplicaciones en Multicomponentes (M.J., 1966).

linarlo con la ecuación

$$(13-180)$$

re en la ecuación (13-

$$i = 1 \text{ a } C$$

$$(13-181)$$

enciales, en términos la ecuación (13-181) un integrador implícito, mostrados en la ar que $\alpha = 0$, cuando no se aprecia en la fi-nase en las ecuaciones drástico instantáneo, 73, respectivamente. flocidad total de flujo te ejemplo de evapo-lcilmente a las condi-ecución transitoria, la retención se puede sino mediante la adi-nsitorios de la reten-función del flujo del ol, cuyas característi-idor de la retroalimen-l, New York, 1964; y rol for Chemical En-

$$y_n = \frac{\alpha x_n}{1 + (\alpha - 1)x_n} \quad (13-185)$$

Donde (F_n es diferente de cero, sólo para el plato N_S , y x se refieren al componente ligero sólo cuando las fracciones mol, que corresponden al componente pesado son $(1-y)$ y $(1-x)$. $\bar{L}_n$ y $\bar{M}_n$ representan los valores iniciales a régimen permanente y β es una constante que depende de los aspectos hidráulicos del plato.

Para el sistema de condensar y tambor de reflujo:

$$D = V - L_{NT+1} \quad (13-186)$$

$$M_D(dx_D/dt) = Vy_{NT} - Vx_D \quad (13-187)$$

Para el recalentador:

$$B = L_1 - V \quad (13-188)$$

$$M_B(dx_B/dt) = L_1x_1 - Vy_B - Bx_B \quad (13-189)$$

$$y_B = \frac{\alpha x_B}{1 + (\alpha - 1)x_B} \quad (13-190)$$

Las dos ecuaciones para el controlador integral proporcional son:

$$V = \bar{V} - K_{CB} \left(E_B + \frac{1}{\tau_B} \int E_B dt \right) \quad (13-191)$$

$$L_{NT+1} = \bar{L}_{NT+1} + K_{CD} \left(E_D + \frac{1}{\tau_D} \int E_D dt \right) \quad (13-192)$$

donde $\bar{V}$ y $\bar{L}_{NT+1}$ son los valores iniciales, K_C y τ son la ganancia del controlador de retroalimentación y el tiempo de restauración de la retroalimentación, para la sección integral, respectivamente y E representa el error o desviación del punto de ajuste y está dado por

$$E_B = x_B^{sp} - x_B \quad (13-193)$$

$$E_D = x_D^{sp} - x_D \quad (13-194)$$

Estas ecuaciones diferenciales se pueden resolver fácilmente, como lo demuestra Luyben (*op. cit.*), por medio de una integración numérica simple de Euler, comenzando con el régimen permanente inicial, determinado, por ejemplo, mediante el método de McCabe-Thiele y seguido alguna perturbación prescrita, tal como un cambio de paso en la composición de alimentación. Los resultados característicos para las condiciones iniciales de régimen permanente, las condiciones fijas, los parámetros hidráulicos y del controlador, y la perturbación dadas en la tabla 13-32, aparecen en la tabla 13-33.

Destilación de multicomponentes Se puede analizar el comportamiento de circuito abierto, para una destilación de componentes múltiples, mediante la resolución de las modificaciones a las ecuaciones de Distefano [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 14, 190 (1968)], para este tipo de mezclas. Estas ecuaciones se presentaron en la subsección de "Destilación por lotes". Una modificación frecuente consiste en incluir una ecuación, como por ejemplo, la fórmula del vertedero de Francis, que relaciona la retención de líquido en el plato con el flujo de líquido que sale de la charola o plato.

Las aplicaciones a las torres de destilación azeotrópica son particularmente interesantes, porque, como se analiza en el siguiente ejemplo propuesto por Prokopakis y Seider [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 29, 1017 (1983)] en el que los frentes inclinados de concentración y temperatura pueden ser extremadamente sensibles a cambios pequeños en la razón de reflujo, la velocidad del vapor reboilido, la recuperación y pureza del producto y la velocidad y composición de la alimentación.

Considérese la destilación azeotrópica, para deshidratar etanol con benceno. Las condiciones iniciales a régimen permanente aparecen en la figura 13-101. El vapor de la parte superior se condensa y enfría hasta 298 K, para formar dos fases líquidas, que se separan en un decantador. La fase rica en compuestos orgánicos se regresa a la charola superior, como reflujo, junto con una porción de la fase rica en agua y el repuesto de benceno. La otra parte de la fase rica en agua se manda a un separador, para recuperar los compuestos orgánicos. Generalmente, el vapor del separador se condensa y recircula al decantador, pero esta operación se ignora en este ejemplo.

Las ecuaciones del decantador son como sigue, si se supone que 1) las retenciones en el decantador se mantienen constantes para ambas

TABLA 13-32 Condiciones iniciales y fijas, parámetros hidráulicos y del controlador y perturbaciones para el ejemplo de destilación dinámica de una mezcla binaria ideal

Otras condiciones iniciales		Composiciones iniciales de la fase líquida	
$\bar{F}$	= 100 (lb · mol)/min	Plato	x_n
$\bar{x}_F$	= 0.50	Fondos	0.02
$\bar{L}_{NT+1}$	= 128.1 (lb · mol)/min	1	0.035
$\bar{V}$	= 178.01 (lb · mol)/min	2	0.05719
$\bar{D}$	= 50 (lb · mol)/min	3	0.08885
x_D^{sp}	= 0.98	4	0.1318
$\bar{B}$	= 50 (lb · mol)/min	5	0.18622
x_B^{sp}	= 0.02	6	0.24951
$M_{D,C} = 1 \text{ para } N_T$	= 10 lb · mol	7	0.31618
		8	0.37948
		9	0.43391
Condiciones fijas		10	0.47688
N_T	= 20	11	0.51526
N_S	= 10	12	0.56295
M_V	= 100 lb · mol	13	0.61896
M_B	= 100 lb · mol	14	0.68052
Parámetros hidráulicos y del controlador		15	0.74345
$K_{CB} = K_{CD}$	= 1000 (lb · mol)/min	16	0.80319
τ_B	= 1.25 min	17	0.85603
τ_D	= 5.0 min	18	0.89995
β	= 0.1 min	19	0.93458
		20	0.96079
Perturbación a $t = 0$		Destilado	0.98
x_F	= 0.55		

NOTA: Para convertir (lb · mol)/min a (kg · mol)/min, multiplíquese por 0.454, para convertir lb · mol a kg · mol, multiplíquese por 0.454.

fases, con la misma razón que las relaciones de las velocidades de flujo que salen del decantador; 2) existe una temperatura constante en el decantador y 3) las dos fases líquidas en el decantador están en equilibrio físico y cada una está perfectamente mezclada.

$$\frac{d}{dt} [M_d(x)_d] = V_N y_{1,N} - L_0(x)_0 - L_w(x)_w \quad (13-195)$$

$$dM_d/dt = V_N - L_0 - L_w \quad (13-196)$$

$$K_{d1} = (x)_0/(x)_w = (\gamma)_w/(\gamma)_0 \quad (13-197)$$

donde M_d es la retención molar total de las dos fases en el decantador y la composición total en dicho equipo está dada por

$$(x)_d = \frac{(x)_0 L_0 + (x)_w L_w}{L_0 + L_w} \quad (13-198)$$

Al combinar las ecuaciones (13-195), (13-196) y (13-198) se obtiene

$$\frac{d(x)_d}{dt} = \frac{V_N}{M_d} [y_{1,N} - (x)_d] \quad (13-199)$$

Estas ecuaciones, junto con las de la torre constituyen lo que se llama un sistema duro y fueron resueltas por Prokopakis y Seider (*op. cit.*), con una perturbación prescrita y utilizando una técnica adaptada de integración semiimplícita desarrollada por Runge-Kutta, en la cual, V_N y $y_{1,N}$ se obtuvieron mediante la integración de las ecuaciones de la torre. Posteriormente, se integró la ecuación (13-199), para obtener $(x)_d$, que se utilizó en las ecuaciones (13-197) y (13-198) para obtener las composiciones de equilibrio $(x)_0$ y $(x)_w$, que salen del decantador. La ecuación UNIQUAC se utilizó junto con los datos de Gmehling y Onken (*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data ser., vol. 1, partes 1-10, Frankfurt, 1977) para obtener los coeficientes de actividad necesarios en la ecuación (13-197). Las retenciones volumétricas del recalentador y decantador se suponen constantes e iguales a 1 m^3 (35.3 ft^3) y las retenciones volumétricas de los platos se calculan con base en

FIG. 13-101 Régimen

M_d

donde $(\rho L)_n$ es la densidad de la porción ac, $h_{w,n}$ es la altura del vertedero, que se su En consecuencia, la π igual a 0.007 m^3 (0.24' Supóngase que a $t=0$ se perturba, al incrementar la composición. La diferentes charolas o plato 16, la concentrac

TABLA 13-33 Res

Tiempo, min	
0.00	
.50	
1.00	
1.50	
2.00	
2.50	
3.00	
3.50	
4.00	
4.50	
5.00	
5.50	
6.00	
6.50	
7.00	
7.50	
8.00	
8.50	

* Fuente: Luyben, *Proc*
NOTA: Para convertir (lb

los, parámetros
iones para el
mezcla binaria

posiciones iniciales de la fase líquida	
0	x_n
0.02	
0.035	
0.05719	
0.08885	
0.1318	
0.18622	
0.24951	
0.31618	
0.37948	
0.43391	
0.47688	
0.51526	
0.56295	
0.61896	
0.68052	
0.74345	
0.80319	
0.85603	
0.89995	
0.93458	
0.96079	
1.00	0.98

multiplíquese por 0.454,
54.

5 velocidades de flujo
altura constante en el
tador están en equili-
dia.

$$L_w(x_i)_w \quad (13-195)$$

$$(13-196)$$

$$\gamma_{10} \quad (13-197)$$

ases en el decantador
por

$$(13-198)$$

(13-198) se obtiene

$$(13-199)$$

tuyen lo que se llama
tis y Seider (op. cit.),
técnica adaptada de
ge-Kutta, en la cual,
e las ecuaciones de la
3-199), para obtener
(13-198) para obtener
salen del decantador.
datos de Gmehling y
on, DECHEMA Che-
977) para obtener los
ón (13-197). Las re-
tadores se suponen
ones volumétricas de

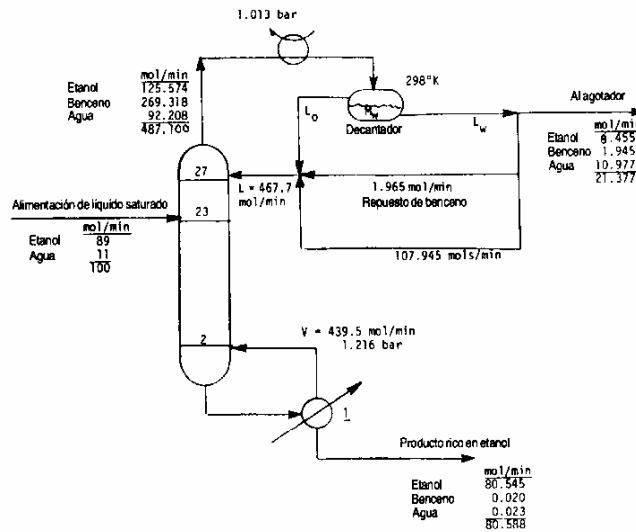


FIG. 13-101 Régimen permanente inicial para la destilación azeotrópica dinámica de etanol-agua con benceno.

$$M_n = (\rho_L)_n A_n (h_{w_j} + h_{c_j}) \quad (13-200)$$

donde $(\rho_L)_n$ es la densidad del líquido; A_n , el área de la sección transversal de la porción activa del plato, que es igual a 0.23 m^2 (2.48 ft^2); h_{w_j} es la altura del vertedero = 0.0254 m (0.0833 ft) y h_{c_j} es la cresta del vertedero, que se supone constante e igual a 0.00508 m (0.0167 ft). En consecuencia, la retención volumétrica del plato fue constante e igual a 0.007 m^3 (0.247 ft^3).

Supóngase que a $t=0^+$, la velocidad de alimentación a la charola 23 se perturba, al incrementarse en 30% hasta 1.30 mol/min , sin cambio en la composición. La fracción mol de etanol líquido resultante en las diferentes charolas o platos se muestra en la figura 13-102a. Arriba del plato 16, la concentración de etanol sigue siendo muy pequeña. Abajo

del plato 9, la concentración inicial de etanol disminuye con bastante rapidez, pero posteriormente, se incrementa lentamente y permanece constante a valores mucho más elevados, que los iniciales, a régimen permanente. El plato 10 es uno de los últimos que alcanza las nuevas condiciones de régimen permanente, que toma, aproximadamente más de 200 minutos. Esto se puede comparar con los tiempos iniciales de residencia en el decantador y recalentador, que son de 50 y 250 minutos, aproximadamente. El desplazamiento a través de la columna de los perfiles de concentraciones para los tres componentes aparece en la figura 13-102b. Durante los primeros 5 a 10 minutos, abajo de la charola 16, los perfiles de benceno y etanol cambian en dirección descendente. Posteriormente, ocurre lo inverso y los perfiles cambian en dirección ascendente, hasta que se logra el nuevo régimen permanen-

TABLA 13-33 Resultados del ejemplo de destilación dinámica de una mezcla binaria ideal que aparece en la tabla 13-32*

Tiempo, min	Fracción mol del componente ligero en el líquido					Velocidad de flujo, (lb · mol)/min	
	Fondos	Etapas 5	Etapas 10	Etapas 15	Destilado	Reflujo	Vapor recondensado
0.00	0.02000	0.18622	0.47688	0.74345	0.98000	128.01	178.01
.50	0.02014	0.19670	0.51310	0.74940	0.98000	128.01	178.16
1.00	0.02107	0.21174	0.52426	0.76049	0.98010	127.91	179.31
1.50	0.02217	0.22038	0.53026	0.76847	0.98034	127.64	181.06
2.00	0.02275	0.22209	0.53229	0.77217	0.98061	127.33	182.65
2.50	0.02268	0.21881	0.53141	0.77222	0.98076	127.11	183.69
3.00	0.02212	0.21287	0.52879	0.76993	0.98077	127.02	184.10
3.50	0.02132	0.20639	0.52560	0.76672	0.98065	127.07	183.99
4.00	0.02051	0.20104	0.52282	0.76381	0.98047	127.19	183.55
4.50	0.01987	0.19777	0.52109	0.76196	0.98030	127.32	182.98
5.00	0.01950	0.19679	0.52057	0.76142	0.98018	127.42	182.47
5.50	0.01939	0.19766	0.52106	0.76198	0.98014	127.45	182.14
6.00	0.01950	0.19956	0.52209	0.76315	0.98016	127.41	182.02
6.50	0.01972	0.20162	0.52320	0.76438	0.98022	127.33	182.08
7.00	0.01995	0.20314	0.52400	0.76525	0.98029	127.24	182.25
7.50	0.02012	0.20380	0.52434	0.76557	0.98034	127.15	182.43
8.00	0.02019	0.20362	0.52422	0.76537	0.98036	127.09	182.56
8.50	0.02018	0.20289	0.52381	0.76484	0.98035	127.07	182.61

*Fuente: Luyben, *Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York, 1973.
NOTA: Para convertir (lb · mol)/min a (kg · mol)/min, multiplíquese por 0.454.

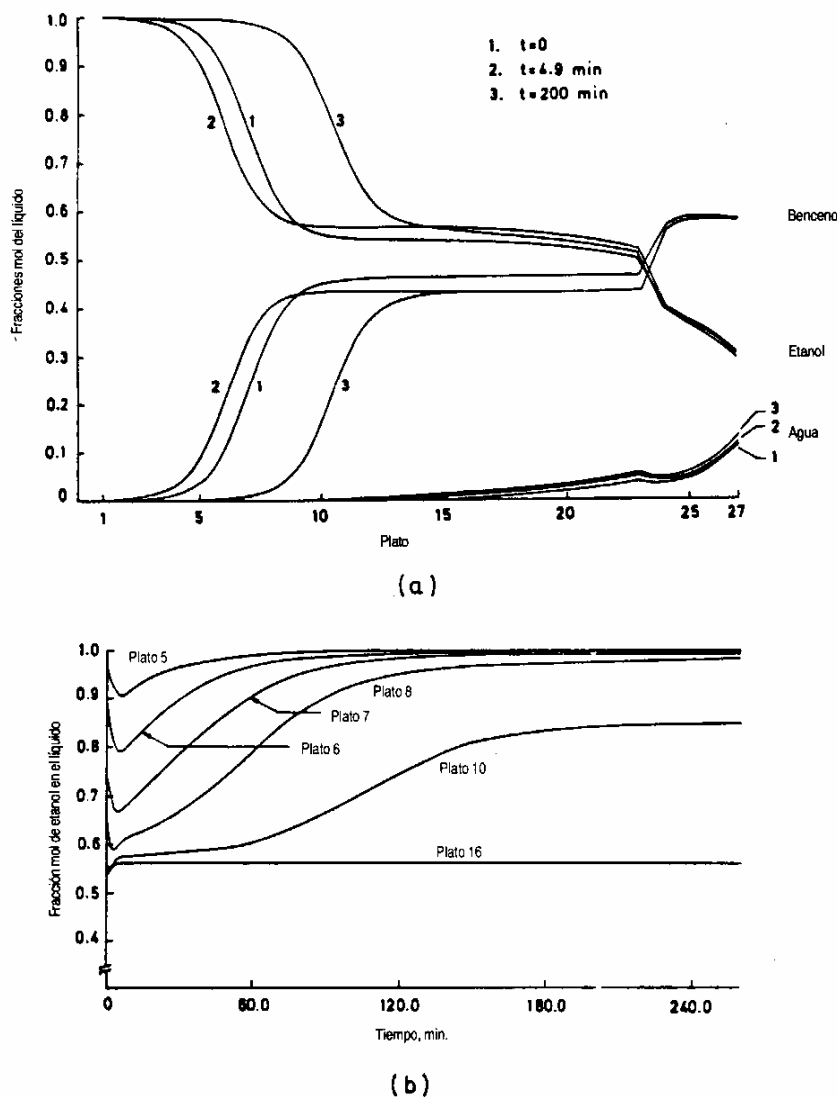


FIG. 13-102 Respuestas después de un incremento de 30% en la velocidad de flujo de alimentación, para el ejemplo de destilación dinámica de multicomponentes de la figura 13-101. a) Perfiles de las fracciones mol del líquido a diferentes tiempos. b) Fracciones mol de alcohol en los distintos platos. [Prokopakis y Seider, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 29, 1017 (1983)].

te. El cambio ascendente era de esperarse, porque el incremento en la velocidad de alimentación, aumenta la razón del solvente agua-benceno. La duración del cambio inicial y temporal con dirección descendente depende básicamente de la retención del plato y se debe a un "lavado" que realiza el líquido de alimentación. Este fenómeno también se observa en los estudios dinámicos de Peiser y Grover [*Chem. Eng. Prog.*, 58(9), 65 (1962)].

Si la velocidad de alimentación disminuye, las curvas de la figura 13-102 tienden a invertirse. La perturbación de las otras variables, como por ejemplo, la composición de la alimentación, la razón de vapor rehervido y la recirculación del efluente rico en agua, procedente del decantador, produce cambios semejantes en los perfiles inclinados de las concentraciones, lo cual indica que las torres de destilación azeotrópica se encuentran entre las operaciones de separación más sensi-

bles, por lo que, los desarrolladores de un proceso muestran la importancia de la carga del recalentamiento.

Las operaciones de destilación azeotrópica se realizan en lugar de las destilaciones ordinarias en las columnas pequeñas. Sin embargo, las columnas azeotrópicas son más eficientes y la necesidad de presión en muchas veces es menor. El uso de las columnas azeotrópicas ha aumentado en los últimos años. Ambos tipos de columnas se utilizan ampliamente en la *Sequencing*. Chemical Process Engineering. Las columnas azeotrópicas pueden ser de platos o de empacados, o en orden (acordeón). Las columnas de platos o de empacados con tapón de burbujas de platos o empacados, en los que se coloca la capacidad de carga y la distribución del líquido y en al incrementarse las etapas deben considerarse.

1. Se van a separar los componentes y/o al vacío. Tanto más presión por etapa mejor.

2. Los materiales de construcción deben ser anticorrosivos y de plástico (como por ejemplo, el teflón).

3. El reacondicionamiento para incrementar la eficiencia en este caso, se recomienda.

4. Las velocidades de vapor son muy elevadas.

5. La mezcla a separar debe ser homogénea y la limpieza.

6. La mezcla a separar debe ser homogénea y la limpieza.

7. Se requiere una columna empacada, mediante una operación de columna empacada.

Las columnas empacadas de 762 mm (30 in), pero no necesitan considerarse.

1. Se requieren o se requieren laterales, y/o se requieren laterales.

2. Se requiere una columna empacada de doblado hacia abajo.

3. Los datos de diseño son similares en una columna empacada de doblado hacia abajo.

de platos que para la forma mucho más pr...

bles, por lo que, los estudios dinámicos son esenciales, si se quiere desarrollar un proceso de control confiable. En dichos estudios se muestra la importancia de ajustar la recirculación de la fase acuosa y la carga del recalentador, para disminuir el desplazamiento de los per-

files inclinados de las concentraciones y la posibilidad de regímenes múltiples de operación, que incluyen los regímenes inestables, como lo demostraron Magnussen y colaboradores [*Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 56, (1979)].

COLUMNAS EMPACADAS

Las operaciones de destilación se pueden realizar en columnas empacadas en lugar de las del tipo platos. En años anteriores, a excepción de las columnas pequeñas, se preferían las columnas de platos a las empacadas. Sin embargo, el desarrollo de materiales de empaque más eficientes y la necesidad de incrementar la capacidad o reducir la caída de presión en muchas aplicaciones dio por resultado un uso más amplio de las columnas empacadas, con diámetros mayores, en estos últimos años. Ambos tipos de dispositivos de contacto se analizan ampliamente en la Sección 18 y en la obra de Billet (*Distillation Engineering*, Chemical Publishing, New York, 1979). El empaque de las columnas puede ser vaciado (al azar), como por ejemplo, los anillos pall, o en orden (acomodado o apilado), tal como la tela de alambre. Las columnas de platos generalmente tienen charolas de válvulas, cribas o con tapón de burbujeo y vertederos. La selección de una columna de platos o empacada se basa principalmente en los aspectos económicos, en los que se consideran los factores de eficiencia de contacto, capacidad de carga y caída de presión.

Las columnas empacadas deben tener una buena distribución inicial del líquido, a través de la sección transversal de la columna y una redistribución del líquido a diferentes intervalos de altura, que disminuyen al incrementarse el diámetro de la columna. Las columnas empacadas deben considerarse cuando:

1. Se van a separar mezclas sensibles a la temperatura. Para evitar la descomposición y/o polimerización, quizá sea necesaria la operación al vacío. Tanto más pequeña es la retención de líquido y la caída de presión por etapa teórica de una columna empacada, su operación es mejor.

2. Los materiales de construcción deseables, desde un punto de vista anticorrosivo y de humedecimiento del líquido, son la cerámica y el plástico (como por ejemplo, el propileno).

3. El reacondicionamiento de una columna de platos es deseable, para incrementar la capacidad y/o disminuir la caída de presión. En este caso, se recomienda utilizar el empaque ordenado.

4. Las velocidades de líquido son muy bajas y/o las velocidades del vapor son muy elevadas, en cuyo caso es deseable el empaque ordenado.

5. La mezcla a separar es clara, no ensucia y se encuentra libre de sólidos y la limpieza interna de la columna no será necesaria.

6. La mezcla a separar tiende a formar espuma, que se aplasta más fácilmente en una columna empacada.

7. Se requiere una elevada recuperación de los componentes volátiles, mediante una operación intermitente. La retención de líquido en una columna empacada es mucho menor.

Las columnas empacadas casi siempre tienen diámetros inferiores a 762 mm (30 in), pero en otras circunstancias, por lo general, el diámetro no necesita considerarse cuando:

1. Se requieren o son deseables las alimentaciones múltiples, las corrientes laterales, y/o los condensadores o recalentadores intermedios.

2. Se requiere un amplio intervalo de la capacidad de carga (razón de doblado hacia abajo). En este caso, los platos de válvula son especialmente recomendables.

3. Los datos de diseño para la separación de una mezcla especial o similar en una columna empacada no están disponibles. Los procedimientos de diseño están mucho mejor establecidos para las columnas de platos que para las empacadas. Esto es especialmente válido con respecto a la eficiencia de separación, dado que se puede estimar en forma mucho más precisa la eficiencia de un plato que la altura empacada equivalente a un plato teórico (HETP). Vital *et al.* ["Distillation and Absorption Tray and Packed Column Efficiencies" AICGhE national meeting, Cleveland (Aug. 29 - Sept. 1, 1982)] proporcionan una investigación detallada de los datos y las correlaciones, para la eficiencia del plato y la HEPT.

En la tabla 13-34 aparece un ejemplo de la conveniencia de un empaque eficiente, con operación al vacío, tomado de Billet (*op. cit.*). Los datos de comportamiento son para el sistema etil benceno-estireno, a una presión de 13.3 kPa (100 torr), reflujo total y 80% de inundación. El empaque de anillos pall vaciados tiene un comportamiento superior al de los platos y es el relleno interno más económico. El empaque ordenado con tela de alambre, que proporciona el mejor comportamiento pero es el más costoso, sería recomendable con base en un reacondicionamiento para incrementar la carga y reducir considerablemente la caída de presión.

TABLA 13-34 Datos comparativos del comportamiento de la columna: etil benceno - estireno, a 100 torr

Interior de la columna	HETP, m	Espaciamiento de los platos, m	Caída de presión específica, torr/etapa teórica	Diámetro de la columna, m
Empaque de tela de alambre	0.27		14.0	1.44
Empaque con anillo pall de 80 mm	0.68		26.1	1.50
Platos de válvulas	0.70	0.5	53.5	1.63
Platos de criba	0.71	0.5	57.6	1.66
Platos de cachuchas de burbujeo	0.75	0.5	69.4	1.95

NOTA: Para convertir metros a pies, multiplíquese por 3.28.

Los procedimientos iniciales de cálculo para determinar el diseño, el rendimiento y las características operacionales de las columnas empacadas son iguales que las descritas en páginas anteriores para columnas de platos; o sea, las relaciones de la curva de equilibrio y la línea de operación se establecen primeramente. En el caso de una columna empacada, la línea de operación describe la relación entre y y x , las composiciones reales de vapor y líquido a cualquier altura de la columna; pero las ecuaciones son idénticas a las utilizadas para describir la relación entre valores de y y x entre cualquier par de platos adyacentes, en una columna de platos.

Concepto de unidad de transferencia Puesto que las composiciones del vapor y el líquido cambian diferencialmente en una columna empacada, en lugar de hacerlo por etapas, como en una columna de platos, la dificultad de la separación que se debe realizar se da en unidades de transferencia más que en platos teóricos. La importancia y la deducción del concepto de unidad de transferencia se dan en la sección 14. El número de unidades de transferencia en base a la concentración de fuerza impulsora de fase-gas N_{OG} se puede obtener mediante la integración gráfica de la ecuación que sigue:

$$N_{OG} = \int_{y_0}^{y^*} \frac{dy}{y^* - y} \quad (13-201)$$

Benceno

Etolol

Agua

ca de multicomponentes
Krookakis y Seider, *Am.*

as curvas de la figura
las otras variables, co-
lón, la razón de vapor
agua, procedente del
perfiles inclinados de
de destilación azeo-
separación más sensi-

El procedimiento implica trazar valores de $1/(y^* - y)$ en función de valores supuestos de y , escogidos a intervalos razonables entre y_o y y_p , la concentración inferior y la superior en la columna, entre las que se desea conocer N_{OG} . Cada valor de y^* es la composición de vapor en equilibrio que corresponde al mismo valor de x como cada uno de los valores escogidos de y . La altura de la columna empacada Z_p está dada por la ecuación

$$Z_p = H_{OG} N_{OG} \quad (13-202)$$

donde H_{OG} representa la altura de una unidad total de transferencia, basada en la fuerza impulsora de la concentración en la fase gaseosa, si H_{OG} , estimada por medio de los procedimientos que aparecen en la Sección 18 es esencialmente independiente de la composición. De otra

$$Z_p = \int_0^{y_p} H_{OG} \frac{dy}{y^* - y} \quad (13-203)$$

A pesar de que el uso de las unidades de transferencia es, a menudo, más exacto que el uso de los platos teóricos, en el diseño de las columnas empacadas se puede decir que este tipo de columnas son equivalentes a las que tienen cierto número de platos teóricos. En las zonas de una columna donde la línea de operación y la de equilibrio son rectas, la HETP está relacionada con la H_{OG} por la expresión

$$\text{HETP} = \frac{H_{OG} \ln(mV/L)}{(mV/L) - 1} \quad (13-204)$$

donde m representa la pendiente de la curva de equilibrio, y V y L son las velocidades molares de líquido y gas, respectivamente.

Si el término mV/L (es decir, la razón de la pendiente de la curva de equilibrio respecto a la pendiente de la curva de operación) es igual a 1; la unidad de transferencia y el plato teórico son idénticos (véase la Sección 14); si el valor de mV/L se encuentra entre 0.9 y 1.1, la diferencia entre la unidad de transferencia y el plato teórico es insignificante. Por consiguiente, en las columnas empacadas altas, en las que las separaciones son difíciles y las líneas de operación son casi paralelas a la curva de equilibrio, los platos teóricos se pueden utilizar para la caracterización de la separación obtenida.

En la destilación de las mezclas binarias ideales, con volatilidad relativamente baja y a reflujo total, como lo demuestran Chilton y Colburn [*Ind. Eng. Chem.*, 27, 255 (1935)], la HEPT y H_{OG} son práctica-

mente iguales. Para otras condiciones pueden ser sustancialmente distintas. Para las mezclas binarias, un procedimiento útil para determinar la altura del empaque, como lo describieron y ejemplificaron Sherwood, Pigford y Wilki (*Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1975), es como sigue:

1. Constrúyase un diagrama de McCabe-Thiele y escalónense los platos teóricos de la manera usual.
2. Con base en los cambios de composiciones de las fases vapor, calcúlense para cada escalón los valores de H_g, H_L, m, V y L .
3. Calcúlense los valores correspondientes de H_{OG} y HEPT, con base en la ecuación (13-204). A pesar de que el valor de H_{OG} puede no variar en forma apreciable, el valor de HEPT generalmente variará. Cada valor de HEPT es el incremento de la altura de empaque requerido para la etapa teórica que corresponde. La suma de los valores de HEPT representa la altura total empacada, que se puede separar en zonas de las secciones de separación y rectificación.

En la Sección 18 se dan los valores de H_g y H_L . Dado que los datos experimentales a menudo se tienen que ampliar, es útil hacer una lista de los efectos que producen las variables de control. Un incremento de la velocidad del líquido hace que los valores de H_g y H_L disminuyan, pero el efecto de la velocidad del gas es menor. Los incrementos de temperatura causan una disminución de los valores, pero el efecto de la presión es pequeño o despreciable, salvo por su efecto sobre la temperatura de ebullición. Tanto más pequeño es el diámetro de la partícula del empaque, mayor será el área superficial. Por lo tanto, son de esperarse valores bajos. En general este es el caso, aunque el efecto no es directo. La capacidad total para empaques muy pequeños es demasiado baja, para que sean útiles en las operaciones a gran escala.

Existe incertidumbre considerable respecto al efecto del diámetro de la columna. Por lo general, se cree que, debido a una distribución más deficiente del líquido, los valores de H_g y H_L son menos favorables, para un empaque dado, en las columnas con mayor diámetro. En general, se ha descubierto que los valores son ligeramente menos favorables para mayores alturas del empaque, por los efectos de una distribución deficiente progresiva. Por lo general, se considera una buena práctica la instalación de redistribuidores de líquido, cada 3 m (10 ft) de altura de empaque. Estas consideraciones son menos serias para los empaques al azar, que para los ordenados.

Tra

William M. Edw
ment Company, I
Institute of Chemi

Definiciones . . .
Equipo
Procedimientos de di

DATOS C
Datos de equilibrio . .
Datos térmicos . . .
Datos de transporte .
Datos de las torres di

NOMENCLA

TRANSF
Principios de transfe
Principios de transfe
concentrados . . .
HTU (Altura equival
transferencia) . . .
NTU (Número de un
HETP (Altura equiv.
Definiciones de los c
masa k_G y k_L . . .
Efectos de la presión
Efectos de la temper
Efectos de las propie
 k_t
Efectos de las conce
 k_G y k_L
Influencia de las rea
Área eficaz de la int
masa a

* Se agradece a los
luables aportaciones
sección. Además, tam
Drs. R. E. Emmert y R

14-2 TRANSFERENCIA DE MASA Y ABSORCIÓN DE GAS

Efectos de la dispersión axial	14-24
Empleo de los datos de la HETP para el diseño del absorbedor	14-24

DISEÑO DE UNA TORRE DE PLATOS

Procedimiento de diseño gráfico	14-25
Método algebraico para gases diluidos	14-25
Método algebraico para gases concentrados	14-25
Ecuaciones de separación	14-25
Eficiencias de las bandejas en los absorbedores y separadores de platos	14-26
Ejemplo 5: Estimación del número real de platos en un separador de acetona	14-26

EFFECTOS DEL CALOR EN LA ABSORCIÓN DE GAS

Generalidades	14-26
Efectos de las variables de operación	14-27
Consideraciones sobre el equipo	14-27
Método clásico de diseño isotérmico	14-28
Método clásico de diseño adiabático	14-28
Métodos rigurosos de diseño	14-28
Comparación directa de los métodos de diseño	14-28
Ejemplo 6: Problema de la absorción de acetona—Comparación de los métodos de diseño para el absorbedor adiabático	14-28
Ejemplo 7: Método clásico de diseño adiabático—Absorción de acetona en agua	14-29

SISTEMAS DE MÚLTIPLES COMPONENTES

Ejemplo 8: Absorción multicomponente de acetona y acetaldéhid	14-30
Método gráfico de diseño para sistemas diluidos	14-30
Método algebraico de diseño para sistemas diluidos	14-30
Ejemplo 9: Absorción multicomponente de un gas de alimentación que contiene hidrocarburos	14-31
Ecuaciones de separación para sistemas diluidos de múltiples componentes	14-31

DISEÑO ECONÓMICO DE LOS SISTEMAS DE ABSORCIÓN

Selección del equipo	14-31
Presión de operación	14-32
Razón de líquido a gas	14-32
Diámetro de la torre (velocidad del gas)	14-32
Altura de la torre (concentración a la salida del gas)	14-33
Temperatura del disolvente pobre	14-33
Optimización de los sistemas de múltiples componentes	14-33
Ejemplo 10: Ejemplificación del método de diseño económico por medio de un ejemplo de acetona	14-33

ABSORCIÓN CON REACCIÓN QUÍMICA

Introducción	14-34
Método de diseño global recomendado	14-34
Aplicabilidad de los métodos físicos de diseño	14-34
Método de diseño tradicional	14-36
Escalamiento de los datos de laboratorio o de planta piloto	14-37
Principios para el diseño riguroso del absorbedor	14-38
Estimación de k_L para reacciones irreversibles	14-39
Estimación de k_L para reacciones reversibles	14-40
Absorción simultánea de dos gases reactivos	14-41
Desorción con reacción química	14-41
Empleo de la literatura para sistemas específicos	14-41

OTROS TIPOS DE ABSORBEDORES DE GAS

Introducción	14-41
Tanques agitados	14-41
Torres rociadas	14-42
Torres o cámaras de rocío	14-42
Depuradores Venturi	14-43
Absorbedores de película descendente	14-43

Nomenclatura y uni

Símbolo	
a	Area eficaz lumen de la
a_p	Area externa torre empac
A	Factor de al
A^0	Factor de al ($L\dot{u}/mG\dot{u}$)
A_{∞}, A'	Factores eff
B	Función del
B^0	Concentrac
c	Concentrac
c_i	Concentrac
c_p	Calor espec
C_i	Factores de 127) a (14-
d	Longitud c considera
d_b	Diámetro d
d_s	Diámetro s
d_T	Diámetro d
D_A	Coefficient
D_{AB}	Coefficient
D_B	Coefficient
D_i	Coefficient
DF	Factor de s siciones in das
E	Eficiencia
f	Factor de f
f_H	Retención
$F(x)$	Función de
G	Velocidad
G_{gas}	Velocidad
G_M	Velocidad
G_M^0	Velocidad
G_M^0	Moles del tiempo
h	Altura coc
h'	Coefficient
h_T	Altura tota
H	Constante
H'	Constante
H_G	Altura de l gaseosa
H_{OG}	Altura de l
H_L	Altura de l quida
H_{OL}	Altura de l
HTU	Altura de l
$HETP$	Altura eqt
j_H	Factor j de

DE ABSORCIÓN

14-31
14-32
14-32
14-32
14-33
14-33

14-33

de 14-33

UÍMICA

14-34
14-34
14-34
14-36

14-37

14-38

14-39

14-40

14-41

14-41

14-41

S DE GAS

14-41

14-41

14-42

14-42

14-43

14-43

Nomenclatura y unidades

Símbolo	Definición	Unidades SI	Unidades usuales en Estados Unidos
a	Área eficaz de la interfase para la transferencia de masa por unidad de volumen de la torre o el equipo	m^2/m^3	ft^2/ft^3
a_p	Área externa de las superficies del empaque por unidad de volumen de la torre empacada	m^2/m^3	ft^2/ft^3
A	Factor de absorción (L_M/mGM)	Adimensional	Adimensional
A^0	Factor de absorción para sistemas diluidos de múltiples componentes (L_M^0/mGM^0)	Adimensional	Adimensional
A_e, A'	Factores eficaces de absorción de Edmister, ecuación (14-103)	Adimensional	Adimensional
B	Función definida en la ecuación (14-127)	Adimensional	Adimensional
B^0	Concentración del reactivo en la masa líquida	$Kmol/m^3$	$(lb \cdot mol)/ft^3$
c	Concentración del soluto en la masa líquida	$kmol/m^3$	$(lb \cdot mol)/ft^3$
c_l	Concentración del soluto en el líquido en la interfase gas-líquido	$kmol/m^3$	$(lb \cdot mol)/ft^3$
c_p	Calor específico	$kJ/(kg \cdot K)$	$Btu/(lb \cdot ^\circ F)$
C_i	Factores de costos en los cálculos del diseño económico, ecuaciones (14-127) a (14-136)		
d	Longitud característica adecuada para la geometría del sistema que se considera	m	ft
d_b	Diámetro de la burbuja	m	ft
d_s	Diámetro medio de Sauter	m	ft
d_t	Diámetro de la torre	m	ft
D_A	Coefficiente de difusión del reactivo A en la fase líquida	m^2/s	ft^2/h
D_{AB}	Coefficiente de difusión en la fase gaseosa del soluto A en el gas inerte B	m^2/s	ft^2/h
D_B	Coefficiente de difusión del reactivo líquido B	m^2/s	ft^2/h
D_L	Coefficiente de difusión del soluto inerte en la fase líquida	m^2/s	ft^2/h
DF	Factor de seguridad de diseño para realizar las correcciones, por las suposiciones inherentes en el empleo de las ecuaciones de diseño simplificadas	Adimensional	Adimensional
E	Eficiencia global del plato en una torre de platos	Adimensional	Adimensional
f	Factor de fricción para el flujo del fluido	Adimensional	Adimensional
f_H	Retención fraccionaria de líquido en la torre	m^3/m^3	ft^3/ft^3
$F(x)$	Función de equilibrio de la composición de x		
G	Velocidad de masa en la fase gaseosa	$kg/(s \cdot m^2)$	$lb/(h \cdot ft^2)$
G_{opt}	Velocidad óptima económica de la masa de gas	$kg/(s \cdot m^2)$	$lb/(h \cdot ft^2)$
G_M	Velocidad molar de masa en la fase gaseosa	$kmol/(s \cdot m^2)$	$(lb \cdot mol)/(h \cdot ft^2)$
G'_M	Velocidad molar de masa del gas inerte	$kmol/(s \cdot m^2)$	$(lb \cdot mol)/(h \cdot ft^2)$
ϵ_M^0	Moles del gas de alimentación rico en soluto a tratarse por unidad de tiempo	$kmol/s$	$(lb \cdot mol)/h$
h	Altura coordinada para las torres empacadas	m	ft
h'	Coefficiente de transferencia de calor	$W/(m^2 \cdot K) = J/(s \cdot m^2 \cdot K)$	$Btu/(h \cdot ft^2 \cdot ^\circ F)$
h_T	Altura total del empaque requerido de la torre	m	ft
H	Constante de la ley de Henry	$kPa/[(\text{fracción mol del soluto en la fase líquida})]$	$(lb/ft^3)/[(\text{fracción mol del soluto en la fase líquida})]$
H'	Constante de la ley de Henry	$kPa/[kmol/(m^3 \text{ de soluto en la fase líquida})]$	$(lb/ft^3)/[(lb \cdot mol)/(ft^3 \text{ de soluto en la fase líquida})] \text{ o atm}/[(lb \cdot mol)/(ft^3 \text{ de soluto en la fase líquida})]$
H_G	Altura de una unidad de transferencia basada en la resistencia de la fase gaseosa	m	ft
H_{OG}	Altura de una unidad total de transferencia de masa en la fase gaseosa	m	ft
H_L	Altura de una unidad de transferencia basada en la resistencia de la fase líquida	m	ft
H_{OL}	Altura de una unidad total de transferencia de masa en la fase líquida	m	ft
H(TU)	Altura de una unidad de transferencia (general)	m	ft
H(TP)	Altura equivalente a un plato teórico	m	ft
j_H	Factor j de Chilton-Colburn para la transferencia de calor	Adimensional	Adimensional

14-4 TRANSFERENCIA DE MASA Y ABSORCIÓN DE GAS

Nomenclatura y unidades (Continuación)

Símbolo	Definición	Unidades SI	Unidades usuales en Estados Unidos
j_M	Factor j de Chilton-Colburn para la transferencia de masa	Adimensional	Adimensional
k	Conductividad térmica	$(J \cdot m)/(s \cdot m^2 \cdot K) = W/(m \cdot K)$	$Btu/(h \cdot ft \cdot ^\circ F)$
k_1	Coefficiente de velocidad de reacción de primer orden	s^{-1}	h^{-1}
k_2	Coefficiente de velocidad de reacción de segundo orden	$m^3/(s \cdot kmol)$	$ft^3/(h \cdot lb \cdot mol)$
k_G	Coefficiente de transferencia de masa en fase gaseosa para sistemas diluidos	$kmol/[(s \cdot m^2) \text{ (fracción mol de soluto)}]$	$(lb \cdot mol)/[(h \cdot ft^2) \text{ (fracción mol del soluto)}]$
k_G'	Coefficiente de transferencia de masa en fase gaseosa para sistemas diluidos	$kmol/[(s \cdot m^2) \text{ (presión parcial del soluto en kPa)}]$	$(lb \cdot mol)/[(h \cdot ft^2) \text{ (presión parcial del soluto, en lb/in}^2\text{)}]$
$\hat{k}_G$	Coefficiente de transferencia de masa en fase gaseosa para sistemas concentrados	$kmol/(s \cdot m^2)$	$(lb \cdot mol)/(h \cdot ft^2)$
k_{Ga}	Coefficiente volumétrico de transferencia de masa en fase gaseosa para sistemas diluidos	$kmol/[(s \cdot m^3) \text{ (fracción mol)}]$	$(lb \cdot mol)/[(h \cdot ft^3) \text{ (fracción mol)}]$
K_G	Coefficiente global de transferencia de masa en fase gaseosa para sistemas diluidos	$kmol/[(s \cdot m^2) \text{ (fracción mol)}]$	$(lb \cdot mol)/[(h \cdot ft^2) \text{ (fracción mol)}]$
$\hat{K}_G$	Coefficiente global de transferencia de masa en fase gaseosa para sistemas concentrados	$kmol/(s \cdot m^2)$	$(lb \cdot mol)/(h \cdot ft^2)$
K_{Ga}	Coefficiente global volumétrico de transferencia de masa en fase gaseosa para sistemas diluidos	$kmol/[(s \cdot m^3) \text{ (fracción mol de soluto en el gas)}]$	$(lb \cdot mol)/[(h \cdot ft^3) \text{ (fracción mol del soluto en el gas)}]$
K'_{Ga}	Coefficiente global volumétrico de transferencia de masa en fase gaseosa para sistemas diluidos	$kmol/[(s \cdot m^3) \text{ (presión parcial de soluto, en kPa)}]$	$(lb \cdot mol)/[(h \cdot ft^3) \text{ (presión parcial del soluto, en lb/in}^2\text{)}]$
$\hat{K}_{Ga}$	Coefficiente global volumétrico de transferencia de masa en fase gaseosa para sistemas concentrados	$kmol/(s \cdot m^3)$	$(lb \cdot mol)/(h \cdot ft^3)$
k_L	Coefficiente de transferencia de masa en la fase líquida para sistemas diluidos	$kmol/[(s \cdot m^2) \text{ (fracción mol del soluto en el líquido)}]$	$(lb \cdot mol)/[(h \cdot ft^2) \text{ (fracción mol del soluto líquido)}]$
k_L'	Coefficiente de transferencia de masa en la fase líquida para sistemas diluidos	$kmol/[(s \cdot m^2) \text{ (kmol} \cdot m^3\text{)}]$ o m/s	$(lb \cdot mol)/[(h \cdot ft^2) \text{ (lb} \cdot mol/ft^3\text{)}]$ o ft/h
$\hat{k}_L$	Coefficiente de transferencia de masa en la fase líquida para sistemas concentrados	$kmol/(s \cdot m^2)$	$(lb \cdot mol)/(h \cdot ft^2)$
$\hat{k}_L'$	Coefficiente de transferencia de masa en la fase líquida, para absorción puramente física, utilizado en el diseño de los sistemas con reacción química	$kmol/(s \cdot m^2)$	$(lb \cdot mol)/(h \cdot ft^2)$
K_{La}	Coefficiente volumétrico de transferencia de masa en la fase líquida para sistemas diluidos	$kmol/[(s \cdot m^3) \text{ (fracción mol)}]$	$(lb \cdot mol)/[(h \cdot ft^3) \text{ (fracción mol)}]$
K_L	Coefficiente global de transferencia de masa en la fase líquida para sistemas diluidos	$kmol/[(s \cdot m^2) \text{ (fracción mol)}]$	$(lb \cdot mol)/[(h \cdot ft^2) \text{ (fracción mol)}]$
$\hat{K}_L$	Coefficiente global de transferencia de masa en la fase líquida para sistemas concentrados	$kmol/(s \cdot m^2)$	$(lb \cdot mol)/(h \cdot ft^2)$
K'_{La}	Coefficiente global volumétrico de transferencia de masa en la fase líquida para sistemas diluidos	$kmol/[(s \cdot m^3) \text{ (fracción mol del soluto en el líquido)}]$	$(lb \cdot mol)/[(h \cdot ft^3) \text{ (fracción mol del soluto en el líquido)}]$
$\hat{K}'_{La}$	Coefficiente global volumétrico de transferencia de masa en la fase líquida para sistemas concentrados	$kmol/(s \cdot m^3)$	$(lb \cdot mol)/(h \cdot ft^3)$
K	Valor de K para el equilibrio vapor-líquido = y^*/x	Adimensional	Adimensional
L	Velocidad de masa en la fase líquida	$kg/(s \cdot m^2)$	$lb/(h \cdot ft^2)$
L_M	Velocidad molar de masa en la fase líquida	$kmol/(s \cdot m^2)$	$(lb \cdot mol)/(h \cdot ft^2)$
L_{IM}	Velocidad molar de masa del disolvente líquido inerte	$kmol/(s \cdot m^2)$	$(lb \cdot mol)/(h \cdot ft^2)$
L_M^*	Moles de disolvente libre de soluto por unidad de tiempo	$kmol/s$	$(lb \cdot mol)/h$
m	Pendiente de la curva de equilibrio = dy^*/dx (fracción mol del soluto en el gas)/(fracción mol del soluto en el líquido)	Adimensional	Adimensional
M	Peso molecular	$kg/kmol$	$lb/(lb \cdot mol)$
MWR	Velocidad mínima de humedecimiento para los empaques de las torres	m^2/s	ft^2/h
n_A	Velocidad de transferencia del soluto	$kmol/s$	$(lb \cdot mol)/h$
N	Número de etapas teóricas en un absorbedor o separador de platos	Adimensional	Adimensional
N_A	Velocidad de transferencia de masa en la interfase del soluto A por unidad de área de la interfase	$kmol/(s \cdot m^2)$	$(lb \cdot mol)/(h \cdot ft^2)$
N_G	Número de unidades de transferencia de masa en la fase gaseosa	Adimensional	Adimensional
N_{Ha}	Número de Hatta, $(\sqrt{k_1 D_A} / k_L^0)$	Adimensional	Adimensional
N_{HKG}	Número de unidades totales de transferencia de masa en la fase gaseosa	Adimensional	Adimensional
N_L	Número de unidades de transferencia de masa en la fase líquida	Adimensional	Adimensional
N_{OL}	Número total de unidades de transferencia de masa en la fase líquida	Adimensional	Adimensional
NTU	Número de unidades de transferencia	Adimensional	Adimensional
N_{Pr}	Número de Prandtl, $(c_p \mu / k)$	Adimensional	Adimensional
N_{Re}	Número de Reynolds, (Gd / μ_G)	Adimensional	Adimensional

Nomenclatura y unidades

Símbolo	Definición
N_S	Número de Schmidt
N_{Sh}	Número de Sherwood
N_{Se}	Número de Lewis
p	Presión
p_A^0	Presión de vapor
p_i	Presión parcial
p_T	Presión total
Δp	Caja de presión
r	Velocidad
R	Constante de los gases
R_A	Velocidad de reacción
s	Velocidad
S	Área de la sección transversal
S	Factor de seguridad
S_c	Factor de Schmidt
S''	Factor de seguridad
t	Tiempo
T	Temperatura
u_L	Velocidad
V	Volumen
V_L	Velocidad
x	Fracción molar
x^*	Fracción molar en equilibrio
x_{BM}	Media logarítmica de la fracción molar
x_{BM}	Media logarítmica de la fracción molar
x_f	Fracción molar
x_i	Fracción molar
X	Moles de soluto
y	Fracción molar
y^*	Fracción molar en equilibrio
y_{BM}	Media logarítmica de la fracción molar
y_{BM}	Media logarítmica de la fracción molar
y_f	Fracción molar
y_i	Fracción molar
y_i^0	Fracción molar
Y	Moles de soluto
Y	Moles de soluto
α	Constante de absorción
β	Constante de absorción
γ	Coefficiente de actividad
δ	Espesor de la película
ϵ	Fracción molar
θ	Fracción molar
θ'	Tiempo

Nomenclatura y unidades (Continuación)

	Símbolo	Definición	Unidades SI	Unidades usuales en Estados Unidos
ales en Estados Unidos	N_{Sc}	Número de Schmidt, $(\mu_C/\rho_C D_{AB})$ o $(\mu_L/\rho_L D_L)$	Adimensional	Adimensional
mal	N_{Sh}	Número de Sherwood, $(k_C R T d / D_{AB} p_T)$	Adimensional	Adimensional
°F)	N_{St}	Número de Stanton, (k_C / G_M) o (k_L / L_M)	Adimensional	Adimensional
mol)	p	Presión parcial del soluto en la masa de gas	kPa	lb f/in ²
h · ft ²) (fracción mol	p_A^0	Presión de vapor del componente puro del soluto A	kPa	lb f/in ²
h · ft ²) (presión par- uto, en lb f/in ²)	p_i	Presión parcial del soluto en la interfase gas-líquido	kPa	lb f/in ²
h · ft ²)	p_T	Presión total del sistema	kPa	lb f/in ²
h · ft ²) (fracción mol)	Δp	Caída de presión	kPa	lb f/in ²
(h · ft ²) (fracción	r_A	Velocidad de absorción por unidad de área de la interfase	kmol/(s · m ²)	(lb · mol)/(h · ft ²)
h · ft ²)	R	Constante del gas	8314 J/(kmol · K) = 8.314 m ³ kPa/(kmol · K)	(10.73 ft ³ · psia)/(lb · mol · °R)
(h · ft ²) (fracción	R_A	Velocidad de reacción volumétrica	kmol/(s · m ³)	(lb · mol)/(h · ft ³)
h · ft ²)	s	Velocidad fraccionaria de renovación de la superficie	s ⁻¹	h ⁻¹
h · ft ²)	S	Área de la sección transversal de la torre = $\pi d^2/4$	m ²	ft ²
h · ft ²) (fracción mol en el gas)]	S	Factor de separación, $(m G_M L_M)$	Adimensional	Adimensional
h · ft ²) (presión par- uto, en lb f/in ²)	S_e	Factor "eficaz" de separación de Edmister	Adimensional	Adimensional
h · ft ²)	S^d	Factor de separación, $(m G_M^d L_M)$	Adimensional	Adimensional
(h · ft ²) (fracción mol líquido)]	t	Tiempo de contacto	s	h
(h · ft ²) (lb · mol/ft ³)	T	Temperatura	K	°R
h · ft ²)	u_L	Velocidad superficial del líquido en dirección vertical	m/s	ft/h
h · ft ²)	V	Volumen empacado de la torre	m ³	ft ³
h · ft ²)	V_L	Velocidad volumétrica del líquido	m ³ /[s · (área de la sección transversal de la torre, en m ²)]	ft ³ /[h · (área de la sección transversal de la torre en ft ²)]
h · ft ²)	x	Fracción mol del soluto en la fase masiva de líquido	(kmol de soluto)/(kmol de líquido)	(lb · mol de soluto)/(lb · mol de líquido)
h · ft ²)	x^*	Fracción mol del soluto en la masa de líquido, en equilibrio con la concentración del soluto en la masa de gas y	(kmol de soluto)/(kmol de líquido)	(lb · mol de soluto)/(lb · mol de líquido)
h · ft ²) (fracción	x_{BM}	Media logarítmica de la concentración del disolvente inerte entre la masa de líquido y los valores de la interfase	(kmol de disolvente)/(kmol de líquido)	(lb · mol de disolvente)/(lb · mol de líquido)
h · ft ²) (fracción mol)	x_{BM}^*	Media logarítmica de la concentración del disolvente inerte entre el valor de la masa de líquido y el valor en equilibrio con la masa de gas	(kmol de disolvente)/(kmol de líquido)	(lb · mol de disolvente)/(lb · mol de líquido)
h · ft ²)	x_f	Fracción mol del soluto en la corriente de entrada del disolvente líquido	(kmol de disolvente)/(kmol de líquido)	(lb · mol de disolvente)/(lb · mol de líquido)
h · ft ²) (fracción mol en el líquido)]	x_i	Fracción mol del soluto en el líquido en la interfase gas-líquido	(kmol de disolvente)/(kmol de líquido)	(lb · mol de disolvente)/(lb · mol de líquido)
h · ft ²)	X	Moles de soluto en el líquido por mol de disolvente libre de soluto	(kmol de soluto)/(kmol de disolvente)	(lb · mol de soluto)/(lb · mol de disolvente)
h · ft ²)	y	Fracción mol del soluto en la fase masiva de gas	(kmol de soluto)/(kmol de gas)	(lb · mol de soluto)/(lb · mol de gas)
mal	y^*	Fracción mol del soluto en la masa de gas en equilibrio con la concentración de soluto en la masa de líquido x	(kmol de soluto)/(kmol de gas)	(lb · mol de soluto)/(lb · mol de gas)
h · ft ²)	y_{BM}	Media logarítmica de la concentración del gas inerte entre los valores de la masa de gas y la interfase	(kmol de gas inerte)/(kmol de gas)	(lb · mol de gas inerte)/(lb · mol de gas)
h · ft ²)	y_{BM}^*	Media logarítmica de la concentración del gas inerte entre el valor de la masa de gas y el valor en equilibrio con la masa de líquido.	(kmol de gas inerte)/(kmol de gas)	(lb · mol de gas inerte)/(lb · mol de gas)
mal	y_f	Fracción mol del soluto en el gas de alimentación	(kmol de soluto)/(kmol de gas de alimentación)	(lb · mol de soluto)/(lb · mol de gas de alimentación)
l)	y_i	Fracción mol del soluto en el gas en la interfase gas-líquido	(kmol de soluto)/(kmol de gas)	(lb · mol de soluto)/(lb · mol de gas)
mal	y_i^*	Fracción mol del soluto en el gas en la interfase, en equilibrio con la concentración en la entrocara del soluto en fase líquida x_i	(kmol de soluto)/(kmol de gas)	(lb · mol de soluto)/(lb · mol de gas)
h · ft ²)	Y	Moles de soluto en el gas por mol del gas de alimentación rico en soluto a tratar	kmol/kmol	(lb · mol)/(lb · mol)
Símbolos griegos				
mal	α	Constante en la ecuación (14-130)		
mal	β	Constante en la ecuación (14-130)		
mal	γ	Coefficiente de actividad en la fase líquida	Adimensional	Adimensional
mal	δ	Espesor eficaz de la capa de película estacionaria	m	ft
mal	ε	Fracción de espacios vacíos disponible para el flujo del gas o retención fraccionaria de gas	m ³ /m ³	ft ³ /ft ³
mal	θ	Tiempo de operación del proceso por año	s/año	s/año
mal	θ'	Tiempo de operación del proceso por año	h/año	h/año

Nomenclatura y unidades (Continuación)

Símbolo	Definición	Unidades SI	Unidades usuales en Estados Unidos
ρ_G	Densidad en la fase gaseosa	kg/m ³	lb/ft ³
ρ_L	Densidad molar promedio de la fase líquida	kmol/m ³	(lb · mol)/ft ³
μ_G	Viscosidad en la fase gaseosa	kg/(s · m)	lb/(h · ft)
μ_L	Viscosidad en la fase líquida	kg/(s · m)	lb/(h · ft)
ν	Número de moles de B que reaccionan con 1 mol de A, un coeficiente estequiométrico	Adimensional	Adimensional
Φ	Razón k_L/k_L^0 , la reacción adimensional o el factor de mejoramiento.	Adimensional	Adimensional
Φ^*	Razón k_L/k_L^0 cuando $N_{Ha} = \infty$	Adimensional	Adimensional
Subíndices			
1	Fondo de la torre (de absorción o de separación)		
2	Parte superior de la torre (de absorción o de separación)		
A	Componente soluto en la fase líquida o gaseosa		
B	Componente del gas inerte o disolvente inerte		
a	Soluto de acetona en los problemas de ejemplo		
G	Fase gaseosa		
L	Fase líquida		

REFERENCIAS GENERALES: Astarita, G., *Mass Transfer with Chemical Reaction*, Elsevier, New York, 1967. Coulson, J. M., and J. F. Richardson, *Chemical Engineering*, vol. 2: *Unit Operations*, 3d ed., Pergamon, Oxford, 1978, pp. 529-584. Danckwerts, P. V., *Gas-Liquid Reactions*, McGraw-Hill, New York, 1970. Geankoplis, C. J., *Mass Transport Phenomena*, Holt, New York, 1972. Hobbler, T., *Mass Transfer and Absorbers*, Pergamon, Oxford, 1966. Kohl, A. L., y F. C. Riesenfeld, *Gas Purification*, 3d ed., Gulf, Houston, 1979. Leva, M., *Tower*

Packings and Packed Tower Design, U.S. Stoneware Co., Akron, Ohio, 1953. Norman, W. S., *Absorption, Distillation and Cooling Towers*, Wiley, New York, 1961. Shah, Y. T., *Gas-Liquid-Solid Reactor Design*, McGraw-Hill, New York, 1979. Sherwood, T. K., y R. L. Pigford, *Absorption and Extraction*, McGraw-Hill, New York, 1952. Sherwood, T. K., R. L. Pigford, y C. R. Wilke, *Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1975. Treybal, R. E., *Mass Transfer Operations*, 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1980.

INTRODUCCIÓN

Definiciones La absorción de gas es una operación unitaria en la cual los componentes solubles de una mezcla gaseosa se disuelven en un líquido. La operación inversa, llamada separación o desorción, se utiliza cuando se quieren transferir los componentes volátiles de una mezcla líquida a un gas. Esta sección se refiere básicamente al diseño del equipo comercial para realizar cualesquiera de estas operaciones en forma continua.

Equipo Los aparatos utilizados para poner en contacto una corriente gaseosa con una líquida en forma continua pueden ser una torre empacada, rellena con material de empaque sólido regular o irregular, una columna de platos que contiene varios platos perforados o de burbuja y tapón, una torre o cámara vacía, donde se rocía el líquido, una columna de paredes húmedas o un recipiente con agitación o rocío. Por lo general, las corrientes de gas y líquido se pasan a contracorriente a través del equipo para obtener la velocidad de absorción máxima.

Procedimientos de diseño Los procedimientos para especificar las principales dimensiones del equipo de absorción de gas se describen en esta sección por medio del cálculo de problemas característicos de la práctica comercial. Los datos experimentales requeridos para realizar dichos cálculos se analizan y remiten a la bibliografía adecuada o a las otras secciones de la *Biblioteca del Ingeniero Químico*.

Los tres pasos principales incluidos en el diseño de una torre de absorción o separación son:

1. Los datos de las relaciones de equilibrio vapor-líquido del sistema se utilizan para determinar a) la cantidad de líquido necesaria para absorber la cantidad requerida de los componentes solubles del gas, o b) la cantidad de gas necesaria para separar la cantidad requerida de los componentes volátiles de un líquido. Véase la sección 3 para una información detallada de los datos, y la guía que aparece a continuación para una fuente adicional de datos.

2. Los datos sobre la capacidad de manejo de vapor y líquido del equipo considerado se utilizan para determinar el área de la sección transversal requerida y el diámetro del equipo a través del cual van a fluir las corrientes de gas y líquido. La consideración de los factores económicos incluidos muestran que es deseable fijar las velocidades de los fluidos muy por abajo de los valores máximos que se pueden utilizar. Véase la sección 18 para los datos detallados.

3. Los datos de equilibrio y los balances de materia se utilizan para determinar el número de etapas de equilibrio (platos teóricos o unidades de transferencia) requeridas para la separación deseada. La dificultad de la separación depende del nivel de recuperación que sea más deseable económicamente. El tiempo de contacto requerido entre las corrientes que fluyen o la altura necesaria de la torre se pueden calcular si se dispone de los datos para la velocidad específica de transferencia de materia entre las fases líquida y gaseosa, expresada en términos de eficiencia del plato o como altura de una unidad de transferencia.

DATOS CLAVE EN LA ABSORCIÓN DE GAS

La tabla 14-1 es una guía de referencia rápida sobre los datos e información contenidos en las otras secciones de esta *Biblioteca del Ingeniero Químico*. Algunas referencias adicionales se analizan posteriormente.

Datos de equilibrio Encontrar datos de solubilidad confiables es quizás la tarea más tediosa y que más tiempo consume y, sin embargo, es la tarea más importante que existe en el desarrollo de diseños con-

TABLA 14-1 Guía

Tipo de datos
Datos de equilibrio
Solubilidades de gases
Presiones de vapor del
Valores de K de equili
Datos térmicos
Calores de disolución
Calores específicos
Calores latentes
Datos de transporte
Cocientes de difus
Líquidos
Gases
Viscosidades
Líquidos
Gases
Densidades
Líquidos
Gases
Datos de la torre empac
Caída de presión e in
Cocientes de transi
HTU: absorción físic
HTU: con reacción q
HETP
Costos de las torres y
Datos de las torres de p
Caída de presión e in
Eficiencias de las ba
Costo de las torres y l

fiabiles para los sist
fuente de datos de sol
editados por Kertes y
gamon Press (1979 y
lumen hay un análisis
por los que se ha info
bilidad de los gases o
Kuenen y el de Ostwa
ley de Henry, con ecua
cera edición de *The I*
nitz y Sherwood (Mc
tar en su totalidad y
reales sobre el emple
mico. En la sección
presenta un buen anál

La nomenclatura y l
acuerdo con el sist

TABLA 14-1 Guía de datos clave en la absorción de gas

Referencia en la Biblioteca del Ingeniero Químico	
Tipo de datos	Sec.
Datos de equilibrio	
Solubilidades de gases	3
Presiones de vapor del componente puro	3
Valores de K de equilibrio	13
Datos térmicos	
Calores de disolución	3
Calores específicos	3
Calores latentes	3
Datos de transporte	
Coeficientes de difusión	
Líquidos	3
Gases	3
Viscosidades	
Líquidos	3
Gases	3
Densidades	
Líquidos	3
Gases	3
Datos de la torre empacada	
Caída de presión e inundación	18
Coeficientes de transferencia de masa	18
HTU: absorción física	18
HTU: con reacción química	14
HETP	18
Costos de las torres y empaques	18
Datos de las torres de platos	
Caída de presión e inundación	18
Eficiencias de las bandejas	18
Costo de las torres y bandejas	18

fiabiles para los sistemas de absorción de gas. Una nueva y excelente fuente de datos de solubilidad de los gases es el conjunto de volúmenes editados por Kertes y cols., *Solubility Data Series*, publicado por Pergamon Press (1979 y años siguientes). En la introducción de cada volumen hay un análisis y una definición excelente de los varios métodos por los que se ha informado en la literatura acerca de los datos de solubilidad de los gases como, por ejemplo, el coeficiente de Bunsen, el de Kuenen y el de Ostwald, el coeficiente de absorción y la constante de la ley de Henry, con ecuaciones para interrelacionar estos parámetros. La tercera edición de *The Properties of Gases and Liquids*, de Reid, Prausnitz y Sherwood (McGraw-Hill, New York, 1977) se ha vuelto a redactar en su totalidad y es una magnífica fuente de datos e información reales sobre el empleo adecuado de los datos de equilibrio termodinámico. En la sección 13 de esta *Biblioteca del Ingeniero Químico* se presenta un buen análisis sobre los valores de la constante de equilibrio K .

Prausnitz y Shair [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 7, 682 (1961)] analizaron los aspectos termodinámicos de la solubilidad de los gases a baja presión. Más recientemente, Schulze y Prausnitz [*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20, 175 (1981)] presentaron los datos y una correlación para las solubilidades de los gases en agua a alta temperatura (0 a 300°C), en función de las constantes de la ley de Henry. Esto demuestra que dicha constante no es una función monótonica de la temperatura y, en consecuencia, que la extrapolación simple puede dar por resultado grandes errores.

Para los sistemas que incluyen los equilibrios de la reacción química en fase líquida, Rivas y Prausnitz [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 25, 975 (1979)] presentan un muy buen análisis de la definición y empleo adecuados de las relaciones de equilibrio termodinámico, las constantes de la ley de Henry y los datos de equilibrio químico, y examinan cómo interpolar y extrapolar dichos datos con respecto a la temperatura y la presión.

Las siguientes referencias contienen una recopilación de los datos sobre la presión de vapor del componente puro y la solubilidad de los gases:

- Battino, R., et al.: *Chem. Rev.*, 66, 395 (1966). Documentos centrados básicamente sobre la bibliografía de los datos de solubilidad de los gases.
- Kertes, A. S., et al.: *Solubility Data Series*, Pergamon, Oxford, 1979 ff.
- Linke, W. F., et al.: *Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds*, 4th ed., vol. I, Van Nostrand, New York, 1958.
- _____: *Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds*, American Chemical Society, Washington, 1965.
- Stephen, H., et al.: *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, Pergamon, Oxford, 1963.
- Vargaftic, N. B.: *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*, Wiley, New York, 1975.
- Wilhelm, E., et al.: *Chem. Rev.*, 73, 1 (1973). Solubilidad de los gases en disolventes no acuosos.
- _____: *Chem. Rev.*, 77, 219 (1977). Solubilidad de los gases en agua.

• Yaws, C. L.: "Physical Properties: A Guide to the Physical, Thermodynamic and Transport Property Data of Industrially Important Chemical Compounds", en *Chemical Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1977.

Datos térmicos El libro de Reid, Prausnitz y Sherwood (*op. cit.*) es una buena fuente opcional de datos e información sobre los calores latentes de evaporación, las capacidades caloríficas de gases y líquidos y los calores de formación. Prausnitz y Shair (*op. cit.*) y Wilhelm, Battino y Wilcock [*Chem. Rev.*, 77, 219 (1977)] presentan un análisis útil sobre los calores de solución.

Datos de transporte Además de Reid, Prausnitz y Sherwood (*op. cit.*), el libro de S. Bretsznajder, *Prediction of Transport and Other Physical Properties of Fluids* (Pergamon Press, Oxford, 1971) es muy recomendable. Ambos libros proporcionan datos reales, así como métodos para estimar las viscosidades, los coeficientes de difusión, las densidades, las conductividades térmicas y las tensiones superficiales.

Datos de las torres de platos y empacadas La mayor parte de la literatura importante sobre este tema aparece en la bibliografía de la sección 18, para los sistemas que incluyen absorción puramente física. Al final de esta sección se presenta la bibliografía de la literatura para los sistemas que incluyen absorción de gas con reacción química.

NOMENCLATURA Y CONVERSIÓN DE UNIDADES

La nomenclatura y las unidades utilizadas en esta sección están de acuerdo con el sistema SI aprobado por el American Institute of Che-

mical Engineers descrito por E. Buck (*Chem. Eng. Prog.*, octubre 1978, p. 73) o con el sistema usual en Estados Unidos. Por convenien-

ales en Estados Unidos.

nal

nal

nal

p., Akron, Ohio, 1953, ers, Wiley, New York, Graw-Hill, New York, Extraction, McGraw-Hill, y C. R. Wilke, Mass, Mass Transfer Opera-

r-líquido del sistema necesaria para absorber el gas, o b) la izquierda de los compases para una información acción para una fuente

vapor y líquido del área de la sección través del cual van acción de los factores fijar las velocidades ámos que se pueden ámos.

tería se utilizan para tos teóricos o unidades deseada. La dificultad que sea más o requerido entre las re se pueden calcular fíca de transferencia usada en términos de le transferencia.

ilidad confiables es pume y, sin embargo, tollo de diseños con-

cia en los trabajos de diseño del absorbedor, algunas de las conversiones más utilizadas del sistema usual en Estados Unidos y las unidades SI aparecen en la tabla 14-2. Al principio de esta sección aparece una

tabla con la nomenclatura utilizada y se recomienda como guía a autores potenciales en el campo de la absorción de gas.

TRANSFERENCIA DE MASA ENTRE FASES

La transferencia de materia entre fases es importante en la mayor parte de los procesos en los que están incluidos gases y líquidos. Cuando un líquido puro se evapora y se convierte en gas, sólo es necesario calcular la transferencia de masa en la fase gaseosa, es decir, la transferencia de masa en la fase de líquido puro no está incluida. Por el contrario, cuando un gas puro se absorbe en un líquido, sólo es necesario considerar la transferencia de masa en la fase líquida. En ocasiones, la transferencia de masa en una de las dos fases puede despreciarse, incluso cuando los componentes puros no estén involucrados. Este sería el caso en que la resistencia a la transferencia de masa es bastante más elevada en una fase que en la otra. La comprensión de la naturaleza y magnitud de estas resistencias es una de las claves para realizar cálculos confiables de absorción de gas. Para los datos específicos sobre los coeficientes de transferencia de masa, para sistemas no reactivos, en la fase líquida y gaseosa, véase la sección 18. Los sistemas que reaccionan químicamente se analizan al final de esta sección.

TABLA 14-2 Factores de conversión de uso frecuente*

Multiplíquese	Por	Para obtener unidades SI
lb/h	1.260×10^{-4}	kg/s
(lb·mol)/h	1.260×10^{-4}	kmol/s
lb/(h·ft ²)	1.356×10^{-3}	kg/(s·m ²)
(lb·mol)/(h·ft ²)	1.356×10^{-3}	kmol/(s·m ²)
(lb·mol)/(h·ft ² ·atm)	1.339×10^{-5}	kmol/(s·m ² ·kPa)
(lb·mol)/(h·ft ³)	4.450×10^{-3}	kmol/(s·m ³)
(lb·mol)/(h·ft ³ ·atm)	4.391×10^{-5}	kmol/(s·m ³ ·kPa)
lb/ft ³	16.02	kg/m ³
(lb·mol)/ft ³	16.02	kmol/m ³
ft ² /h	2.581×10^{-5}	m ² /s
cm ² /s	1.000×10^{-4}	m ² /s
atm	101.3	kPa
ft	0.3048	m
ft ²	9.290×10^{-2}	m ²
ft ³	2.832×10^{-2}	m ³
ft ² /ft ³	3.281	m ² /m ³
cm ² /cm ³	100	m ² /m ³
Btu/(lb·°R)	4.187	kJ/(kg·K)
Btu/(lb·mol)	2.326	kJ/kmol
cal/(g·mol)	4.187	kJ/kmol
Btu/(h·ft ² ·°R)	5.678×10^{-3}	kJ/(s·m ² ·K)
(Btu·ft)/(h·ft ² ·°R)	1.731×10^{-3}	(kJ·m)/(s·m ² ·K)

* Base: 1 kJ/s = 1 kW; 1 Btu = 1.05506 kJ (ISO/TC 12).

Principios de transferencia de masa: Sistemas diluidos Cuando se transfiere material de una fase a otra, a través de la interfase que las separa, la resistencia a la transferencia de masa de una fase a la otra causa un gradiente de concentraciones como el que aparece en la figura 14-1. Las concentraciones del material que se difunde en las dos fases inmediatamente adyacentes a la interfase son por lo general desiguales, incluso si se expresan en las mismas unidades, pero también se supone por lo general que están relacionadas entre sí por las leyes del equilibrio termodinámico. Por consiguiente, se supone que se alcanza el equilibrio termodinámico en la interfase gas-líquido casi inmediatamente que entran en contacto el gas y el líquido.

Para los sistemas en los que las concentraciones en las fases líquida y gaseosa son diluidas, la velocidad de transferencia se puede expresar por medio de ecuaciones en las que la velocidad de transferencia de masa es proporcional a la diferencia que existe entre la

concentración masiva y la concentración en la interfase gas-líquido. Por consiguiente:

$$N_A = k_G(p - p_i) = k_L(c_i - c) \quad (14-1)$$

donde N_A = velocidad de transferencia de masa, k_G = coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa, k_L = coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida, p = presión parcial del soluto en el gas, p_i = presión parcial del soluto en la interfase, c = concentración del soluto en el líquido y c_i = concentración del soluto en el líquido de la interfase.

Por definición, los coeficientes de transferencia de masa k_G y k_L son iguales a las razones de los flujos molales de masa N_A respecto a las fuerzas impulsoras de las concentraciones $(p - p_i)$ y $(c_i - c)$, respectivamente. Una expresión opcional para la velocidad de transferencia en los sistemas diluidos está dada por

$$N_A = k_G(y - y_i) = k_L(x_i - x) \quad (14-2)$$

donde N_A = m velocidad de transferencia de masa, k_G = coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa, k_L = coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida, y = fracción mol del soluto en la fase gaseosa, y_i = fracción mol del soluto en el gas de la interfase, x = fracción mol del soluto en la fase líquida y x_i = fracción mol del soluto en el líquido de la interfase.

Los coeficientes de transferencia de masa, definidos por las ecuaciones (14-1) y (14-2), se relacionan entre sí como sigue:

$$k_G = k_G' p_T \quad (14-3)$$

$$k_L = k_L' \bar{\rho}_L \quad (14-4)$$

donde p_T = presión total del sistema utilizada durante las determinaciones experimentales de los valores de k_G' y $\bar{\rho}_L$ = densidad molar promedio de la fase líquida. El coeficiente k_G' es relativamente independiente de la presión total del sistema y, en consecuencia, es más conveniente utilizarlo en comparación con k_G , que es inversamente proporcional a la presión total del sistema.

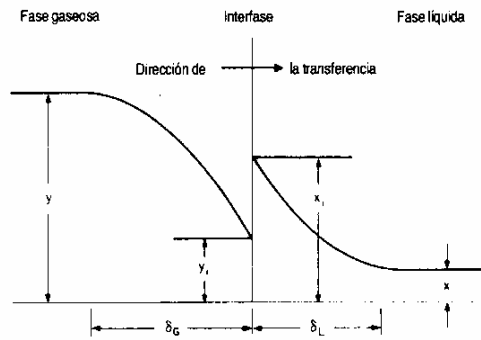


FIG. 14-1 Gradientes de concentración cerca de la interfase gas-líquido.

Las ecuaciones anteriores dan las relaciones entre las concentraciones en la interfase y los valores x y y , siempre y cuando se conozcan los coeficientes de transferencia de masa individuales. Por consiguiente:

$$(y - y_i)/(x_i - x) = k_L/k_G$$

donde L_M = velocidad de transferencia de masa gaseosa, H_L = coeficiente de transferencia de masa en la interfase, basada en la ecuación (14-5).

La ecuación (14-5) se puede utilizar para colocar un punto que representa la composición de equilibrio en la construcción de la curva de absorción.

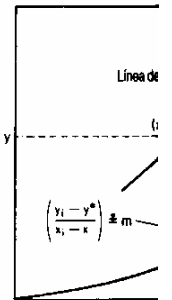


FIG. 14-2 Identificación de la curva de absorción a contra corriente.

En el diseño del equipo de absorción, se utilizan los coeficientes de transferencia de masa para hacer al resolver la ecuación de equilibrio $y_i = f(x_i)$ la velocidad de transferencia de masa.

Si la relación de equilibrio es $y = f(x)$ y la otra obtiene una solución para y en función de x , la velocidad de transferencia de masa se puede observar en el siguiente ejemplo:

$$N_A = K_G(y - y^*) = K_L(x^* - x)$$

donde K_G representa el coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa, K_L es el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida, y^* es la fracción mol del soluto en el gas en equilibrio con la fracción mol del soluto en el líquido x . Esta ecuación se puede escribir como:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} \left(\frac{y - y_i}{y_i - x_i} \right) + \frac{1}{k_L} \left(\frac{x_i - x}{x_i - x} \right)$$

da como guía a auto-

interfase gas-líquido.

c) (14-1)

1. k_G' = coeficiente de coeficiente de transferencia del soluto en el c = concentración del soluto en el líquido de la

cia de masa k_G' y k_L' e masa N_A respecto a $-p_i$ y $(c_i - c)$, respectividad de transferencia

x) (14-2)

a. k_G = coeficiente de coeficiente de transferencia del soluto en la fase x = fracción mol del soluto en

definidos por las ecuaciones sigue:

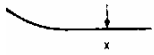
(14-3)

(14-4)

durante las determinaciones ρ_L = densidad molar es relativamente independiente, es más, que es inversamente

Fase líquida

interfaz



interfase gas-líquido.

Las ecuaciones anteriores se pueden emplear para calcular las concentraciones en la interfase, correspondientes a cualquier conjunto de valores x y y , siempre y cuando se conozca la razón de los coeficientes individuales. Por consiguiente,

$$(y - y_i)/(x_i - x) = k_L/k_G = k_L'p_L/k_G'p_T = L_M H_G/G_M H_L \quad (14-5)$$

donde L_M = velocidad molar de la masa líquida, G_M = velocidad molar de la masa gaseosa, H_L = altura de una unidad de transferencia, basada en la resistencia de la fase líquida y H_G = altura de una unidad de transferencia, basada en la resistencia de la fase gaseosa. El último término de la ecuación (14-5) se obtuvo de las ecuaciones (14-26) y (14-28).

La ecuación (14-5) se puede resolver gráficamente si se grafican las composiciones de equilibrio vapor-líquido y sobre este diagrama se coloca un punto que representa las concentraciones masivas de x y y . Una construcción de este tipo aparece en la figura 14-2, que representa el caso de una absorción de gas.

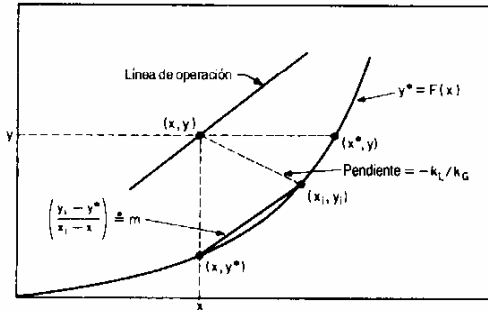


FIG. 14-2 Identificación de las concentraciones en un punto, en una torre de absorción a contracorriente.

En el diseño del equipo es necesario estimar la velocidad de transferencia de masa a partir de valores conocidos o calculados de los coeficientes de transferencia y las concentraciones masivas. Esto se puede hacer al resolver la ecuación (14-5) en forma simultánea con la relación de equilibrio $y_i^* = F(x_i)$ para obtener y_i y x_i . Después se puede calcular la velocidad de transferencia con base en la ecuación (14-2).

Si la relación de equilibrio $y_i^* = F(x_i)$ es suficientemente sencilla, por ejemplo, si la gráfica de y_i^* contra x_i es una línea recta, pero no necesariamente a través del origen, la velocidad de transferencia es proporcional a la diferencia que existe entre la concentración masiva en una fase y la concentración (en esa misma fase) que estaría en equilibrio con la concentración masiva en la segunda fase. Una de dichas diferencias es $y - y^*$ y la otra es $x^* - x$. En este caso no existe necesidad de obtener una solución para las composiciones de la interfase, como se puede observar en el siguiente razonamiento.

La velocidad de transferencia de masa se puede definir por medio de la ecuación

$$N_A = K_G(y - y^*) = k_G(y - y_i) = k_L(x_i - x) = K_L(x^* - x) \quad (14-6)$$

donde K_G representa el coeficiente global de transferencia de masa en la fase gaseosa, K_L es el coeficiente global de transferencia de masa en la fase líquida, y^* es la composición del vapor en equilibrio con x , y x^* es la composición del líquido en equilibrio con un vapor de composición y . Esta ecuación se puede reacomodar para obtener la expresión:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} \left(\frac{y - y^*}{y - y_i} \right) = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_G} \left(\frac{y_i - y^*}{y - y_i} \right) = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_L} \left(\frac{y_i - y^*}{x_i - x} \right) \quad (14-7)$$

considerando la ecuación (14-5). La comparación del último término entre paréntesis con el diagrama de la figura 14-2 demuestra que este término es igual a la pendiente de la cuerda que une los puntos (x, y^*) y (x_i, y_i) . Si la curva de equilibrio es una línea recta, entonces su pendiente es m . Por lo tanto,

$$1/K_G = (1/k_G + m/k_L) \quad (14-8)$$

Para concentraciones diluidas de muchos gases y en un buen intervalo de algunos, la relación de equilibrio está dada por la ley de Henry, que relaciona la presión parcial desarrollada por un soluto disuelto A en un disolvente líquido B, mediante una de las dos ecuaciones siguientes:

$$p_A = Hx_A \quad (14-9)$$

o

$$p_A = H'c_A \quad (14-10)$$

donde H es el coeficiente de la ley de Henry, expresado en unidades (SI) de kilopascas por fracción mol de soluto en el líquido, y H' es el coeficiente de la ley de Henry, expresado en unidades (SI) de kilopascas por kilogramo mol por metro cúbico.

Cuando es válida la ley de Henry, la pendiente m se puede calcular por medio de la relación

$$m = H/p_T = H'/\rho_L/p_T \quad (14-11)$$

donde m se define en función de la fracción mol de las fuerzas impulsoras compatibles con las ecuaciones (14-2) a (14-8); es decir, con las definiciones de k_L , k_G y K_G .

Si se desea calcular la velocidad de transferencia a partir de la diferencia total de concentraciones, basada en las composiciones masivas del líquido ($x^* - x$), el coeficiente global adecuado K_L está relacionado con los coeficientes individuales por la ecuación

$$1/K_L = (1/k_L + 1/mk_G) \quad (14-12)$$

La conversión de esta ecuación en otra basada en k_G' y k_L' se puede realizar fácilmente por sustitución directa en las ecuaciones (14-3) y (14-4).

En ocasiones se encuentran los valores de k_L' y k_G' dados en unidades (SI), es decir, metros por segundo. Las unidades correctas para estos valores son $\text{kmol}/[(\text{s} \cdot \text{m}^2)(\text{kmol}/\text{m}^3)]$ y la ecuación (14-4) es la adecuada para convertirlos en una base de fracciones mol.

Cuando los valores de k_G' y k_L' se reportan en las unidades (SI) de $\text{kmol}/[(\text{s} \cdot \text{m}^2)(\text{kPa})]$, se debe tener cuidado al convertirlos en una base de fracciones mol, para multiplicarlos por la presión real utilizada en los experimentos originales y no por la presión total del sistema a diseñar. Esta conversión es válida para los sistemas que siguen la ley de Dalton de las presiones parciales ($p = y p_T$).

La comparación de las ecuaciones (14-8) y (14-12) demuestra que para un sistema en el cual la línea de equilibrio es recta, los coeficientes globales de transferencia de masa están relacionados entre sí por la ecuación

$$K_L = mK_G \quad (14-13)$$

Cuando la curva de equilibrio no es recta no existe base lógica para utilizar el coeficiente global de transferencia, ya que el valor de m será función de la posición en el aparato, como se observa en la figura 14-2. En dichos casos, la velocidad de transferencia debe calcularse mediante la solución de las composiciones de la entrecara, como se describió antes.

Las velocidades de transferencia de masa observadas experimentalmente en el equipo de absorción de gas, se expresan a menudo en términos de los coeficientes globales de transferencia, incluso cuando las líneas de equilibrio son curvas. Este procedimiento es puramente empírico, ya que la teoría señala que, en dichos casos, las velocidades de transferencia pueden no variar en proporción directa con las diferencias totales de concentración ($y - y^*$) y ($x^* - x$) en todos los niveles de concentración, incluso cuando las velocidades pueden ser proporcio-

nales a la diferencia de concentración en cada fase, tomada en forma separada, es decir, $(x_i - x)$ y $(y - y_i)$.

En la mayor parte de los equipos de absorción de gas como, por ejemplo, torres de rocío o empacadas, el **área de la interfase** que es eficaz para la transferencia de masa no se puede determinar en forma precisa. Por este motivo se acostumbra informar las velocidades de transferencia observadas experimentalmente en términos de los coeficientes de transferencia basados en una unidad de volumen del equipo en vez de una unidad de área de la interfase. Estos coeficientes volumétricos se designan como $k_G a$, $k_L a$, etc., donde a representa el área de la interfase por unidad de volumen del equipo. Las variaciones observadas experimentalmente en los valores de estos coeficientes volumétricos, con respecto a las variaciones en las velocidades de flujo, el tipo de empaque, etc., pueden deberse, cuando mucho, a cambios en el valor eficaz de a o a cambios en el valor de k . El cálculo de los coeficientes globales a partir de los coeficientes volumétricos individuales se hace por medio de las ecuaciones

$$1/K_G a = (1/k_G a + m/k_L a) \quad (14-14)$$

$$1/K_L a = (1/k_L a + 1/mk_G a) \quad (14-15)$$

Debido a las amplias variaciones de solubilidad de los gases en los líquidos, la variación de los valores de m de un sistema a otro puede tener un efecto importante en la selección del equipo a utilizar. Por ejemplo, si se desea disolver un gas escasamente soluble como oxígeno en agua, el valor grande de m para este sistema hará que la parte que corresponde a la fase líquida de la resistencia total a la transferencia sea extremadamente grande en una torre de rocío, donde k_L puede ser relativamente pequeño. Sin embargo, este tipo de razonamiento se debe aplicar con precaución, ya que los gases con diferentes solubilidades se absorben por lo general en distintas condiciones de operación. Por consiguiente, el efecto de los cambios de solubilidad sobre la resistencia total a la transferencia de masa se equilibran en parte por los cambios en las resistencias específicas individuales a medida que se cambian las velocidades de flujo.

Principios de transferencia de masa: Sistemas concentrados

Cuando las concentraciones del soluto en las fases líquida y/o gaseosa son grandes, las ecuaciones obtenidas anteriormente para los sistemas diluidos ya no son válidas. Las ecuaciones correctas a utilizar para los sistemas concentrados son las siguientes

$$N_A = \hat{k}_G (y - y_i)/y_{BM} = \hat{k}_L (x_i - x)/x_{BM} \quad (14-16)$$

$$= \hat{K}_G (y - y^*)/y_{BM} = \hat{K}_L (x^* - x)/x_{BM}$$

donde

$$y_{BM} = \frac{(1 - y) - (1 - y_i)}{\ln [(1 - y)/(1 - y_i)]} \quad (14-17)$$

$$y_{BM}^* = \frac{(1 - y) - (1 - y^*)}{\ln [(1 - y)/(1 - y^*)]} \quad (14-18)$$

$$x_{BM} = \frac{(1 - x) - (1 - x_i)}{\ln [(1 - x)/(1 - x_i)]} \quad (14-19)$$

$$x_{BM}^* = \frac{(1 - x) - (1 - x^*)}{\ln [(1 - x)/(1 - x^*)]} \quad (14-20)$$

y donde $\hat{k}_G$ y $\hat{k}_L$ son los coeficientes de transferencia de masa en la fase gaseosa y líquida, respectivamente, para los sistemas concentrados y $\hat{K}_G$ y $\hat{K}_L$ son los coeficientes globales de transferencia de masa para la fase gaseosa y líquida, respectivamente, en los sistemas concentrados. Estos coeficientes se definen más adelante en la subsección "Definiciones de los coeficientes de transferencia de masa $\hat{k}_G$ y $\hat{k}_L$ ".

Los factores y_{BM} y x_{BM} provienen del hecho de que en la difusión de un soluto a través de una capa secundaria estacionaria de un fluido insoluble, la resistencia a la difusión varía en forma proporcional a la concentración del fluido estacionario insoluble y se aproxima a cero a medida que la concentración del fluido insoluble se aproxima a cero.

Los factores y_{BM} y x_{BM} no se pueden justificar con base en la teoría cinética de los fluidos, porque no están basados en las resistencias totales. Por consiguiente, estos factores se incluyen en las ecuaciones por pura analogía con las ecuaciones de película correspondientes.

En los sistemas diluidos, la media logarítmica de las concentraciones del gas insoluble y el líquido no volátil se aproxima a la unidad y la ecuación (14-16) se reduce a la fórmula del sistema diluido. En la destilación de mezclas binarias, en la que ambos componentes se difunden en forma simultánea, estos factores de medias logarítmicas deben omitirse (p. ej., este caso se presenta en un absorbedor o separador con recalentamiento).

La sustitución de las ecuaciones (14-17) a (14-20) en la ecuación (14-16) da por resultado la siguiente fórmula simplificada

$$\begin{aligned} N_A &= \hat{k}_G \ln [(1 - y_i)/(1 - y)] \\ &= \hat{K}_G \ln [(1 - y^*)/(1 - y)] \\ &= \hat{k}_L \ln [(1 - x)/(1 - x_i)] \\ &= \hat{K}_L \ln [(1 - x)/(1 - x^*)] \end{aligned} \quad (14-21)$$

Obsérvese que las unidades de $\hat{k}_G$, $\hat{K}_G$, $\hat{k}_L$ y $\hat{K}_L$ son idénticas entre sí, es decir, $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ en el sistema SI de unidades.

La ecuación para calcular las composiciones del gas y líquido en la interfase para sistemas concentrados es

$$\begin{aligned} (y - y_i)/(x_i - x) &= \hat{k}_L y_{BM}/\hat{k}_G x_{BM} \\ &= L_M H_G y_{BM}/G_M H_L x_{BM} = k_L/k_G \end{aligned} \quad (14-22)$$

Esta ecuación es idéntica a la de los sistemas diluidos, ya que $k_G = \hat{k}_G y_{BM}$ y $k_L = \hat{k}_L x_{BM}$. Sin embargo, obsérvese que cuando $\hat{k}_G$ y $\hat{k}_L$ son dados, la ecuación debe resolverse por el método de prueba y error, ya que x_{BM} contiene a x_i y y_{BM} contiene a y_i .

Los coeficientes globales de transferencia de masa en la fase gaseosa y líquida para los sistemas concentrados se calculan por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{\hat{K}_G} = \frac{y_{BM}}{y_{BM}^* \hat{k}_G} + \frac{x_{BM}}{y_{BM}^* \hat{k}_L} \left(\frac{y_i - y^*}{x_i - x} \right) \quad (14-23)$$

$$\frac{1}{\hat{K}_L} = \frac{x_{BM}}{x_{BM}^* \hat{k}_L} + \frac{y_{BM}}{x_{BM}^* \hat{k}_G} \left(\frac{x^* - x_i}{y - y_i} \right) \quad (14-24)$$

Cuando la curva de equilibrio es una línea recta, los términos entre paréntesis se pueden reemplazar por la pendiente m . En este caso, los coeficientes globales de transferencia de masa para los sistemas concentrados están relacionados entre sí por la ecuación

$$\hat{K}_L = m \hat{K}_G (x_{BM}^*/y_{BM}^*) \quad (14-25)$$

Todas estas ecuaciones se reducen a sus equivalentes para los sistemas diluidos a medida que las concentraciones de inertes se aproximan a la unidad, en términos de las fracciones mol de las concentraciones de inertes en los fluidos.

HTU (Altura equivalente de una unidad de transferencia) Con frecuencia, los valores de los coeficientes individuales de transferencia de masa dependen considerablemente de las velocidades de flujo y la cantidad obtenida al dividir cada coeficiente entre la velocidad de flujo de la fase a la que se aplica es casi tan constante como el coeficiente en sí. La cantidad obtenida por este procedimiento se conoce como altura equivalente de una unidad de transferencia, porque expresa, en términos de la unidad de longitud, la altura del equipo requerido para realizar una separación de dificultad normal.

Se pueden aplicar las siguientes relaciones entre los coeficientes de transferencia y los valores de HTU:

$$H_G = G_M/k_G a y_{BM} = G_M/\hat{k}_G a \quad (14-26)$$

$$H_{OG} = G_M/K_G a y_{BM}^* = G_M/\hat{K}_G a \quad (14-27)$$

$$H_L = L_M/k_L a x_{BM} = L_M/\hat{k}_L a \quad (14-28)$$

$$H_{OL} = L_M/K_L a x_{BM}^* = L_M/\hat{K}_L a \quad (14-29)$$

Las ecuaciones que expresan adición de resistencias individuales en términos de los HTU, aplicables a sistemas diluidos o concentrados, son

H_{OG}

H_{OL}

Estas ecuaciones, con pendiente m de la curva NTU (Número de unidades de transferencia) para una separación en un equipo de destilación de una mezcla binaria, se aplican a la posición de la curva

Cuando la difusión es controlada por el componente soluble a

N_{OL}

Por consiguiente, la

Cuando se conoce este término debe utilizarse la ecuación (14-33) para el diseño de la torre de transferencia de masa

$$h_T = \int_1$$

donde el primer término HTU. Después de analizar los casos especiales HETP (Altura equivalente de una unidad de transferencia) es una cantidad que se emplea para un material de referencia experimental de la misma cantidad es un ejemplo, las columnas se realizan por una acción de separación por un sistema diluido HTU serán iguales, pero no paralelas,

$$H_{OG}/HETP =$$

Un análisis más detallado de la subsección "Definiciones de los coeficientes de transferencia de masa" muestra que los coeficientes de flujo molar de masa son iguales. Esto da por resultado coeficientes. Por ejemplo, la fase gaseosa se

$$N_A = \hat{k}_G (y - y_i)$$

donde las unidades de $\hat{k}_G$ son $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$. Estos coeficientes se

de las concentraciones
proxima a la unidad y
sistema diluido. En la
s componentes se di-
días logarítmicas de-
sorbedor o separador

4-20) en la ecuación
nplificada

$$\frac{y}{x} = \frac{y^*}{x^*} \quad (14-21)$$

son idénticas entre sí,
les.
del gas y líquido en la

$$L/k_C \quad (14-22)$$

as diluidos, ya que
se que cuando k_G y k_L
todo de prueba y error,

masa en la fase gaseosa
calculan por medio de

$$\frac{y^*}{x} \quad (14-23)$$

$$\frac{x_1}{y_1} \quad (14-24)$$

ta, los términos entre
te m . En este caso, los
para los sistemas con-
cción

$$(14-25)$$

alentes para los siste-
e inerte se aproximan
le las concentraciones

transferencia) Con
iduales de transferen-
velocidades de flujo y
entre la velocidad de
stante como el coefi-
cedimiento se conoce
tencia, porque expre-
a del equipo requerido
al.

ltre los coeficientes de

$$y_a \quad (14-26)$$

$$\hat{c}_{Ca} \quad (14-27)$$

$$a \quad (14-28)$$

$$L_a \quad (14-29)$$

encias individuales en
uidos o concentrados,

$$H_{OG} = \frac{y_{BM}}{y_{BM}^*} H_G + \frac{m G_M}{L_M} \frac{x_{BM}}{y_{BM}^*} H_L \quad (14-30)$$

$$H_{OL} = \frac{x_{BM}}{x_{BM}^*} H_L + \frac{L_M}{m G_M} \frac{y_{BM}}{x_{BM}^*} H_G \quad (14-31)$$

Estas ecuaciones, como se observó antes, sólo son válidas cuando la pendiente m de la curva de equilibrio es constante.

NTU (Número de unidades de transferencia) El NTU requerido para una separación determinada está íntimamente relacionado con el número de etapas o platos teóricos requeridos para realizar la misma separación en un equipo del tipo platos o de transferencia por etapas. Para la difusión a contracorriente equimolar como, por ejemplo, en la destilación de una mezcla binaria, el número de unidades totales de transferencia en la fase gaseosa N_{OG} requerido para cambiar la composición de la corriente de vapor de y_1 a y_2 es

$$N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y^*} \quad (14-32)$$

Cuando la difusión es en un solo sentido, como la absorción de un componente soluble a partir de un gas insoluble,

$$N_{OC} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{y_{BM}^* dy}{(1 - y)(y - y^*)} \quad (14-33)$$

Por consiguiente, la altura total de empaque requerida es

$$h_T = H_{OG} N_{OG} \quad (14-34)$$

Cuando se conoce que H_{OG} varía ampliamente dentro de la torre, este término debe colocarse dentro de la integral en las ecuaciones (14-32) y (14-33) para el cálculo preciso de h_T . Por ejemplo, la ecuación para el diseño de la torre empacada, en términos del coeficiente global de transferencia de masa en la fase gaseosa, se expresaría como sigue:

$$h_T = \int_{y_2}^{y_1} \left[\frac{G_M}{K_{Ca} y_{BM}^*} \right] \frac{y_{BM}^* dy}{(1 - y)(y - y^*)} \quad (14-35)$$

donde el primer término dentro de la integral es el que corresponde al HTU. Después se analizan las soluciones adecuadas de estas ecuaciones para casos especiales.

HETP (Altura equivalente a un plato teórico) La HETP es otra cantidad que se emplea en ocasiones con objeto de expresar la eficiencia de un material de empaque para realizar la separación. Los datos experimentales deben darse en HTUs en vez de HETPs, porque la primera cantidad es teóricamente correcta para el equipo, como, por ejemplo, las columnas empacadas en las que la transferencia de masa se realiza por una acción diferencial en vez de realizarse por una acción de separación por etapas. Si las líneas de equilibrio y operación para un sistema diluido son paralelas, es decir, $m G_M / L_M = 1$, la HETP y el HTU serán iguales. Si las líneas de equilibrio y operación son rectas pero no paralelas,

$$H_{OG}/\text{HETP} = [(m G_M / L_M) - 1] / [\ln (m G_M / L_M)] \quad (14-36)$$

Un análisis más detallado sobre el empleo de la HETP se presenta en la subsección "Diseño de torres empacadas".

Definiciones de los coeficientes de transferencia de masa k_G y k_L Los coeficientes de transferencia de masa se definen como la razón del flujo molar de masa N_A respecto a la fuerza impulsora de la concentración. Esto da por resultado muchos modos distintos de definir estos coeficientes. Por ejemplo, las velocidades de transferencia de masa en la fase gaseosa se pueden definir como:

$$N_A = k_G (y - y_i) = k_G (p - p_i) = k_G (y - y_i) / y_{BM} \quad (14-37)$$

donde las unidades (SI) de k_G son $\text{kmol}/[(\text{s} \cdot \text{m}^2)(\text{fracción mol})]$ las unidades de k_G son $\text{kmol}/[(\text{s} \cdot \text{m}^2)(\text{kPa})]$ y las de k_G $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$. Estos coeficientes están relacionados entre sí como sigue:

$$\hat{k}_G = k_G y_{BM} = k_G p_T y_{BM} \quad (14-38)$$

donde p_T es la presión total del sistema (se supone que la ley de Dalton para las presiones parciales es válida).

De modo similar, las velocidades de transferencia de masa en la fase líquida se pueden definir por la relación

$$N_A = k_L (x_i - x) = k_L (c_i - c) = \hat{k}_L (x_i - x) / x_{BM} \quad (14-39)$$

donde las unidades (SI) de k_L son $\text{kmol}/[(\text{s} \cdot \text{m}^2)(\text{fracción mol})]$, las unidades de k_L son $\text{kmol}/[(\text{s} \cdot \text{m}^2)(\text{kmol}/\text{m}^3)]$ o metros por segundo y las de $\hat{k}_L$ son $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$. Estos coeficientes están relacionados como sigue:

$$\hat{k}_L = k_L x_{BM} = k_L \bar{\rho}_L x_{BM} \quad (14-40)$$

donde $\bar{\rho}_L$ es la densidad molar de la fase líquida, en unidades (SI), es decir, kmol/m^3 . Obsérvese que para soluciones diluidas en las que $x_{BM} = 1$, k_L y $\hat{k}_L$ tendrán valores numéricos idénticos. En forma similar, para gases diluidos, $k_G = \hat{k}_G$.

Para el caso especial de la difusión unidireccional a régimen permanente de un componente a través de una película de gas inerte, en un sistema de gas ideal, la velocidad de transferencia de masa se obtiene como

$$N_A = \frac{D_{AB} p_T (y_1 - y_2)}{R T \delta_G y_{BM}} = \frac{D_{AB} p_T}{R T \delta_G} \ln \frac{1 - y_2}{1 - y_1} \quad (14-41)$$

donde D_{AB} = coeficiente de difusión o "difusividad", δ_G = espesor "eficaz" de la capa estacionaria de gas, que ofrece una resistencia a la difusión molecular igual a la resistencia observada experimentalmente, y R = la constante de los gases.

El espesor de la película δ_G depende básicamente de la hidrodinámica del sistema y, por consiguiente, de los números de Reynolds y Schmidt. Por lo tanto, se han desarrollado varias correlaciones para las diferentes geometrías, en términos de las siguientes variables adimensionales:

$$N_{Sh} = \hat{k}_G R T d / D_{AB} p_T = f(N_{Re}, N_{Sc}) \quad (14-42)$$

donde N_{Sh} es el número de Sherwood; $N_{Re} (= G d / \mu_G)$ es el número de Reynolds, basado en las características de longitud adecuada d , para la geometría del sistema particular; y $N_{Sc} (= \mu_G / \rho_G D_{AB})$ es el número de Schmidt.

De acuerdo con este análisis se puede observar que para los problemas de absorción de gas la expresión más adecuada para la fuerza impulsora es del tipo $(y - y_i) / y_{BM}$, y el coeficiente de transferencia de masa más apropiado es, por consiguiente, $\hat{k}_G$. Este concepto se va a encontrar en todas las ecuaciones clave para el diseño del equipo de transferencia de masa.

La relación del número de Sherwood para los coeficientes de transferencia de masa en la fase gaseosa, representada por la ecuación (14-42), se puede reacomodar como sigue:

$$N_{Sh} = (\hat{k}_G / G_M) N_{Re} N_{Sc} = N_{Sh} N_{Re} N_{Sc} = f(N_{Re}, N_{Sc}) \quad (14-43)$$

donde $N_{St} = \hat{k}_G / G_M = k_G \rho_{BM} / G_M$ es conocido como número de Stanton. Esta ecuación se puede expresar en la forma funcional opcional

$$N_{St} = \hat{k}_G / G_M = g(N_{Re}, N_{Sc}) \quad (14-44)$$

Un ejemplo específico de esta función es la correlación desarrollada por Shulman y cols. [Am. Inst. Chem. Eng. J., 1, 253 (1955)] para la transferencia de masa en fase gaseosa, en torres empacadas con anillos de Raschig o sillas de Berl:

$$j_M = N_{Sh} N_{Sc}^{2/3} = 1.195 N_{Re}^{-0.36} \quad (14-45)$$

donde j_M es el "factor j " de Chilton y Colburn, para la transferencia de masa (analizado posteriormente), N_{St} y N_{Sc} se definieron con anterioridad, N_{Re} se define para estos empaques como $N_{Re} = G d / \mu_G (1 - \epsilon)$, d representa el diámetro de la esfera que tiene la misma área superficial que una pieza de empaque y ϵ es la fracción de espacios vacíos disponibles para el flujo del gas.

Lo importante a observar aquí es que el coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa $\hat{k}_G$ depende básicamente de las propiedades

de transporte del fluido (N_{Sc}) y de la hidrodinámica del sistema particular correspondiente (N_{Re}). También es importante reconocer que las correlaciones específicas, como, por ejemplo, la dada en la ecuación (14-15) se pueden obtener exclusivamente en conjunción con las suposiciones del investigador, relacionadas con el valor numérico del área eficaz de la interfase a del empaque. Las gráficas de Shulman para el área eficaz de la interfase se analizan en la sección 18, donde también se encuentran gráficas similares para otros empaques y geometrías. Las consideraciones adicionales relacionadas con el factor del área de la interfase se examinan posteriormente en esta sección.

Para el coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa, Shulman y cols. (*op. cit.*) informaron la siguiente función de los números de Schmidt y Reynolds para la geometría particular que incluye anillos de Raschig y sillas de Berl, junto con las suposiciones analizadas en relación con el área eficaz de la interfase a :

$$k_L' d / D_L = 25.1 N_{Re}^{0.45} N_{Sc}^{0.5} \quad (14-46)$$

donde $N_{Sc} = \mu_L / \rho_L D_L$; D_L es el coeficiente de difusión del soluto en la fase líquida y N_{Re} se define como $L d / \mu_L$, donde L es la velocidad superficial del líquido. La ecuación (14-46) es interesante porque identifica las variables clave del diseño.

El miembro izquierdo de la ecuación (14-46) se puede reacomodar en términos de k_L y μ_L , donde $k_L = k_L' / \rho_L$ para obtener

$$k_L' d / D_L = (k_L \bar{M}_L / \mu_L) N_{Sc} = (k_L / L_M) N_{Re} N_{Sc} \quad (14-47)$$

donde $\bar{M}_L$ es peso molecular promedio de la fase líquida. Para las soluciones diluidas incluidas es probable que $k_L = k_L'$, porque $x_{BM} = 1$. Por consiguiente, se puede concluir que la definición adecuada para el número de Stanton relacionado con la transferencia de masa en fase líquida es

$$N_{St} = \bar{k}_L / L_M = k_L x_{BM} / L_M \quad (14-48)$$

Estas relaciones se utilizan para desarrollar y comprender los efectos de la temperatura y presión sobre los coeficientes de transferencia de masa y la descripción de la analogía de Chilton y Colburn. En la sección 18 se encuentra un análisis detallado de las diferentes correlaciones empíricas, para los coeficientes de transferencia de masa.

Efectos de la presión total en k_G y k_L . La influencia de la presión total del sistema en la velocidad de transferencia de masa de un gas a un líquido o sólido es la misma que la calculada con base en la teoría de la película estacionaria que se definió en la ecuación (14-41), donde

$$\hat{k}_G = D_{AB} p_T / RT \delta_G \quad (14-49)$$

Como se sabe, la cantidad D_{AB} es relativamente independiente de la presión, por lo cual los coeficientes de velocidad $\hat{k}_G$, $\hat{k}_G y_{BM}$, $\hat{k}_G p_T y_{BM}$ ($= k_G' p_{BM}$) no dependen de la presión total del sistema, siempre y cuando se cumplan las limitaciones que se analizan posteriormente.

Los investigadores de los empaques para torres suelen reportar los valores de k_G' a concentraciones muy bajas del gas de entrada, para que $y_{BM} = 1$ y a una presión total cercana a 100 kPa (1 atm). Por consiguiente, el coeficiente correcto de velocidad, que se utiliza en el diseño de las torres empacadas y que incluye el uso de la fuerza de impulso $(y - y_i) / y_{BM}$, se obtiene al multiplicar los valores dados de k_G' por el valor de la p_T utilizada en la unidad real de prueba (p. ej., 100 kPa) y no por la presión total del sistema a diseñar.

Desde otro punto de vista se pueden corregir los valores de k_G' en $\text{kmol}/[(\text{s} \cdot \text{m}^2)(\text{kPa})]$, válidos para una presión de 101.3 kPa (1 atm), y para alguna otra presión, al dividir los valores que aparecen en la literatura de k_G' entre la presión de diseño y multiplicar el resultado por 101.3 kPa, es decir, $(k_G' a \text{ a la presión de diseño } p_T) = (k_G' a \text{ a 1 atm}) \times 101.3 / p_T$.

Un método para evitar confusión en este punto es convertir los valores experimentalmente medidos de k_G' a valores de $\hat{k}_G$ de inme-

diato, antes de comenzar los cálculos de diseño. Un diseño basado en el coeficiente de velocidad $\hat{k}_G$ y la fuerza impulsora $(y - y_i) / y_{BM}$ será independiente de la presión total del sistema, con las siguientes limitaciones: se debe suponer con precaución que $\hat{k}_G$ es independiente de la presión total en los sistemas que tienen aspectos no ideales significativos en la fase vapor, en los sistemas que operan cerca del punto crítico, donde la densidad reducida (p / p_c) se vuelve más grande que la unidad, o para presiones totales mayores que, aproximadamente, 3040 a 4050 kPa (30 a 40 atm).

Se han reportado confirmaciones experimentales de la independencia relativa de $\hat{k}_G$ respecto a la presión total, como sigue: Gilliland y Sherwood [*Ind. Eng. Chem.*, 26, 516 (1934)] estudiaron la evaporación de agua, anilina y acetato de etilo en un intervalo de presión total que va desde 15 hasta 311 kPa (0.15 a 3.1 atm) y descubrieron que en cada uno de estos sistemas $\hat{k}_G$ era independiente de la presión. En una tesis para maestría de la Universidad de California (R. J. Fallat, "Effect of Pressure on Mass Transfer in the Gas Phase", marzo, 1959) se presentan datos para la evaporación del naftaleno, ya sea para obtener aire o gas helio a presiones que varían entre 132 hasta 3830 kPa (1.3 a 37.8 atm), sin efecto esencial sobre $\hat{k}_G$. Bretznajder (*Prediction of Transport and Other Physical Properties of Fluids*, Pergamon Press, Oxford, 1971, p. 343) analiza los efectos de la presión sobre el producto $D_{AB} p_T$ y presenta datos experimentales sobre la autodifusión del CO_2 , que demuestran que el producto $D \cdot p$ comienza a disminuir a una presión aproximada de 8100 kPa (80 atm). Para temperaturas reducidas mayores que 1.5, la desviación es relativamente modesta para presiones superiores a la presión crítica. Sin embargo, las desviaciones son grandes cerca del punto crítico.

Para el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida $\hat{k}_L$, el efecto de la presión total del sistema se puede ignorar para todos los casos prácticos. Por consiguiente, cuando se utilizan $\hat{k}_G$ y $\hat{k}_L$ para el diseño de absorbedores o separadores de gases, los efectos básicos a considerar respecto a la presión son los que afectan las curvas de equilibrio y los valores de m .

Efectos de la temperatura en $\hat{k}_G$ y $\hat{k}_L$. La relación del número de Stanton para la transferencia de masa en la fase gaseosa,

$$N_{St} = \hat{k}_G / G_M = g(N_{Re}, N_{Sc}) \quad (14-50)$$

indica que para una geometría determinada de un sistema el coeficiente de velocidad $\hat{k}_G$ sólo depende del número de Reynolds y del de Schmidt. Ya que este último para un gas es independiente de la temperatura, el principal efecto de esta variable sobre $\hat{k}_G$ proviene de los cambios de viscosidad del gas, debidos a cambios de temperatura. Para los intervalos que normalmente se encuentran, estos efectos son pequeños debido a las potencias fraccionarias que tienen estos términos en el número de Reynolds [p. ej., en la ecuación (14-45)]. El efecto de la presión sobre la viscosidad en la fase gaseosa también es despreciable para presiones inferiores a aproximadamente 5060 kPa (50 atm). Por lo tanto, se puede concluir que para todos los propósitos prácticos $\hat{k}_G$ es independiente de la temperatura y la presión, en los intervalos normales de estas variables.

Para cambios escasos de temperatura, se puede despreciar su influencia sobre el área de la interfase a . Por ejemplo, en los experimentos de la absorción de SO_2 en agua, Whitney y Vivian [*Chem. Eng. Prog.*, 45, 323 (1949)] no descubrieron efecto apreciable de la temperatura sobre k_G' en el intervalo de 10 a 50°C.

Con respecto al coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida, Whitney y Vivian descubrieron que el efecto de la temperatura sobre k_L se puede explicar con base en las variaciones de la viscosidad y el coeficiente de difusión, en la fase líquida, con la temperatura. En forma similar, los datos sobre la desorción del oxígeno de Sherwood y Holloway [*Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 36, 39 (1940)] demuestran que la influencia de la temperatura sobre H_L se puede explicar por los efectos de la temperatura sobre los coeficientes de difusión y la viscosidad en la fase líquida.

Es importante reconocer que los efectos de la temperatura sobre los coeficientes de difusión y la viscosidad en la fase líquida pueden ser

muy grandes y, por lo tanto, los datos de k_L o H_L masa k_L está correlacionados en las relaciones de la forma

$N_{St} = f(N_{Re}, N_{Sc})$ de las cuales un ejemplo es el de los coeficientes de transferencia de masa de anillos de Raschig (253 (1955)) está dada por

donde las definiciones de N_{St} y N_{Re} son las dadas en la ecuación (14-48). Las relaciones (14-46) y (14-47) de corrección por temperatura en el siguiente ejemplo. Una relación genérica para aplicar a las correcciones de temperatura es

donde b es una constante que varía entre 0.2 y 0.4. Los coeficientes de transferencia de masa de un líquido, como lo recomendaron

La relación de Einstein para la ecuación, en la que N_{St} es el número de Stanton para la transferencia de masa en la fase líquida.

La sustitución de N_{St} en la ecuación (14-48) para una geometría se puede estimar como

Al utilizar estas ecuaciones de flujo del líquido

Efectos de la presión sobre la transferencia de masa. Se diseñan torres en la fase líquida, para los cuales se debe hacer corrección de los datos de prueba exitosos de la prueba de transferencia de masa con varios tipos de pruebas se estima que como base para la estimación de N_{St} . Esto se puede hacer con N_{St} y N_{Re} y N_{Sc} y k_G' es proporcional a la difusión debe observarse que N_{St} es proporcional a $N_{Re}^{0.5}$ contra N_{Sc} .

Los datos existentes para la transferencia de masa en la fase líquida no dependen de la presión de diseño, análisis de la variable de transferencia de masa N_{St} es proporcional a $N_{Re}^{0.5}$ y $N_{Sc}^{-0.5}$. De acuerdo con la ecuación (14-48) N_{St} es proporcional a $\mu_L^{-1/6}$. Debe obtenerse los coeficientes de difusión y la viscosidad en la fase líquida para

Un diseño basado en la ley de Fick (14-45) será el más adecuado si las siguientes limitaciones no son ideales significativas cerca del punto de operación. El área más grande que la del área de la interfase, 3040

mentales de la interfase, como sigue: Gilliland (14-46) estudiaron la evaporación en un intervalo de presión de 0.1 a 1 atm y descubrieron que el coeficiente de transferencia de masa k_L depende de la presión. En la figura 14-3 se muestra la relación de k_L con la presión. En la figura 14-3 se muestra la relación de k_L con la presión. En la figura 14-3 se muestra la relación de k_L con la presión.

En la fase líquida k_L , el coeficiente de transferencia de masa k_L depende de la presión. En la figura 14-3 se muestra la relación de k_L con la presión.

La relación del número de Schmidt, N_{Sc} , es:

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D} \quad (14-50)$$

En el sistema el coeficiente de transferencia de masa k_L depende de la presión. En la figura 14-3 se muestra la relación de k_L con la presión.

En la fase líquida k_L , el coeficiente de transferencia de masa k_L depende de la presión. En la figura 14-3 se muestra la relación de k_L con la presión.

En la fase líquida k_L , el coeficiente de transferencia de masa k_L depende de la presión. En la figura 14-3 se muestra la relación de k_L con la presión.

En la fase líquida k_L , el coeficiente de transferencia de masa k_L depende de la presión. En la figura 14-3 se muestra la relación de k_L con la presión.

muy grandes, y, por lo tanto, deben considerarse con cuidado al utilizar los datos de k_L o H_L . Para líquidos, el coeficiente de transferencia de masa k_L está correlacionado en términos de las variables de diseño por relaciones de la forma

$$N_{St} = k_L/L_M = f(N_{Re}, N_{Sc}) \quad (14-51)$$

de las cuales un ejemplo que incluye los datos de Shulman para empaques de anillos de Raschig y sillas de Berl [Am. Inst. Chem. Eng. J., 1, 253 (1955)] está dado por

$$N_{St} = 25.1 N_{Re}^{0.55} N_{Sc}^{0.5} \quad (14-52)$$

donde las definiciones de los números de Reynolds y Schmidt y de las áreas eficaces de la interfase son las mismas que en la ecuación (14-46). Las relaciones de este tipo son útiles para desarrollar los factores de corrección por temperatura, para los datos de k_L , como se muestra en el siguiente ejemplo para la corrección de los datos de H_L .

Una relación general para H_L que se puede utilizar como base para aplicarla a las correcciones de temperatura es la siguiente:

$$H_L = b N_{Re}^q N_{Sc}^q \quad (14-53)$$

donde b es una constante de proporcionalidad y el exponente q puede variar entre 0.2 y 0.5 para los diferentes sistemas y tipos de empaque. Los coeficientes de difusión en la fase líquida pueden corregirse a partir de una temperatura base T_1 a otra T_2 utilizando la relación de Einstein, como lo recomienda Wilke [Chem. Eng. Prog., 45, 218 (1949)]:

$$D_2 = D_1 (T_2/T_1) (\mu_1/\mu_2) \quad (14-54)$$

La relación de Einstein se puede reacomodar para obtener la siguiente ecuación, en la que se relacionan los números de Schmidt a dos temperaturas:

$$N_{Sc2} = N_{Sc1} (T_1/T_2) (\rho_1/\rho_2) (\mu_2/\mu_1)^2 \quad (14-55)$$

La sustitución de esta relación en la ecuación (14-53) demuestra que para una geometría determinada el efecto de la temperatura sobre H_L se puede estimar como

$$H_{L2} = H_{L1} (T_1/T_2)^{1/2} (\rho_1/\rho_2)^{1/2} (\mu_2/\mu_1)^{1-q} \quad (14-56)$$

Al utilizar estas ecuaciones, debe observarse que, para iguales velocidades de flujo del líquido,

$$H_{L2}/H_{L1} = (k_{L2}/k_{L1}) \quad (14-57)$$

Efectos de las propiedades físicas del sistema en k_G y k_L . Cuando se diseñan torres empacadas para sistemas no reactivos de absorción de gas, para los cuales no se dispone de datos experimentales, se necesita hacer correcciones por las diferencias de composición entre los datos de prueba existentes y el sistema en cuestión. Por ejemplo, los datos de la prueba de Fellinger para la absorción de amoníaco en agua con varios tipos de empaque se presentan en la sección 18. En estas pruebas se estima que $H_G = 0.9 H_{LG}$, para que se utilicen estos datos como base para la estimación de los valores de H_G o $k_G a$ en otros sistemas. Esto se puede hacer al considerar que H_G es proporcional a $N_{St}^{0.5}$ y que $k_G a$ es proporcional a $N_{St}^{0.5}$ con base en el valor de N_{Sc} para el amoníaco-aire de 0.66 a 25°C. El coeficiente k_G varía en forma proporcional a la difusividad D_{AB} elevada a la potencia 0.5. Sin embargo, debe observarse que, como lo analizó Yadav y Sharma [Chem. Eng. Sci., 34, 1423 (1979)] existe duda en relación con este exponente (½ contra ⅓).

Los datos existentes indican que $k_G a$ es proporcional a la raíz cuadrada del coeficiente de difusión del soluto, y como el área de la interfase a no depende de D_L , se deduce que k_L es proporcional a $D_L^{0.5}$. Un análisis de las variables de diseño incluidas indica que k_L debe ser proporcional a $N_{Sc}^{0.5}$ cuando el número de Reynolds se mantiene constante.

De acuerdo con la correlación informada por Onda y cols. [J. Chem. Eng. Japan, 1, 57 (1968)], el coeficiente de velocidad k_L es proporcional a $\mu_L^{-1/6}$. Debe observarse que el efecto de sustituir los disolventes con viscosidades muy diferentes sobre el área de la interfase a puede

ser muy grande, como se analizará posteriormente bajo "Área eficaz de la interfase en la transferencia de masa". En consecuencia, se deben extrapolar con precaución los datos de $k_L a$ para considerar los efectos de la viscosidad entre los diferentes sistemas de disolventes.

Efectos de las concentraciones elevadas de soluto en k_G y k_L . Como se analizó antes, el modelo de la película estacionaria indica que k_G debe ser independiente de y_{BM} y k_L debe ser inversamente proporcional a y_{BM} . En la figura 14-3 aparecen los datos de Vivian y Behrman [Am. Inst. Chem. Eng. J., 11, 656 (1965)] para la absorción de amoníaco a partir de un gas inerte, lo cual sugiere que la tendencia calculada mediante el modelo de la película es correcta. Esto indica también que el coeficiente de velocidad más adecuado a utilizar es k_G y el término adecuado para la fuerza impulsora es de la forma $(y - y_i)/y_{BM}$.

El empleo del coeficiente de velocidad k_L y de la fuerza impulsora $(x_i - x)/x_{BM}$ se considera adecuado, aunque aún no se haya demostrado experimentalmente. Para muchos casos prácticos, las concentraciones del soluto en la fase líquida son bajas, lo que hace que esta suposición carezca de importancia.

Influencia de las reacciones químicas en k_G y k_L . Cuando un gas se absorbe por un disolvente o en una solución que contiene una sustancia con la que reacciona el gas disuelto, la velocidad de absorción se ve afectada por la reacción química en el líquido, así como por el proceso puramente físico de difusión y convección en el interior de las dos fases. Por consiguiente, deben considerarse los efectos del equilibrio químico y la cinética de la reacción en la velocidad de absorción, además de considerar los efectos de la solubilidad del gas, la difusividad y la hidrodinámica del sistema.

No existe una línea divisoria fija entre la absorción puramente física y la controlada por la velocidad de una reacción química. La mayor parte de los casos se encuentran en un intervalo intermedio, en el que la velocidad de absorción está limitada tanto por la resistencia a la difusión como por la velocidad finita de la reacción. Incluso en estos

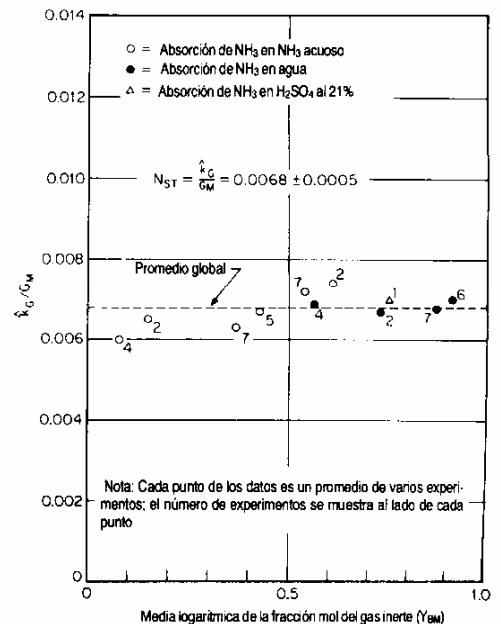


FIG. 14-3 Efecto de la concentración del gas inerte en la velocidad de absorción de gas, en una columna corta con paredes húmedas. [Datos de Vivian y Behrman, MIT Sc.D. Thesis, 1960; también Vivian y Behrman, Am. Inst. Chem. Eng. J., 11, 656 (1965).]

casos intermedios los equilibrios entre las diferentes especies que se difunden incluidas en la reacción pueden afectar la velocidad de absorción.

El coeficiente de velocidad en la fase gaseosa k_G no es afectado por el hecho de que en la fase líquida se realice una reacción química. Si la reacción química en fase líquida es muy rápida e irreversible, la velocidad de absorción puede estar totalmente regulada por la resistencia a la difusión en la fase gaseosa. En este caso, la velocidad de absorción se puede estimar al conocer el coeficiente de velocidad de la fase gaseosa k_G , o bien la altura de una unidad de transferencia en la fase gaseosa $H_G = G_M / (k_G a)$.

Debe observarse que las velocidades máximas posibles de absorción ocurren en condiciones en las que la resistencia en la fase líquida es despreciable y la contrapresión de equilibrio del gas sobre el disolvente es cero. Dichas situaciones se presentan, por ejemplo, en la absorción de amoníaco en una solución ácida, la absorción de SO_2 en una solución alcalina, la evaporación de agua en aire y la absorción de H_2S a partir de una corriente gaseosa diluida en una solución fuertemente alcalina, siempre y cuando exista un gran exceso de reactivo en la solución capaz de consumir todo el gas disuelto. Esto se conoce como **condición límite de transferencia de masa en fase gaseosa** cuando tanto la resistencia de la fase líquida como la contrapresión del gas es igual a cero. Incluso cuando la reacción sea lo suficientemente reversible para permitir una contrapresión pequeña, la absorción puede estar controlada por la fase gaseosa y los valores de k_G y H_G que se aplican a un proceso de absorción física regularán la velocidad.

El coeficiente de velocidad en la fase líquida k_L está muy afectado por las reacciones químicas rápidas y, por lo general, se incrementa al aumentar la velocidad de reacción. La condición para una resistencia cero en la fase líquida (m/k_L) implica que la contrapresión de equilibrio es despreciable, o k_L es muy grande, o bien ambas. Con frecuencia, a pesar de que en la reacción se consume el soluto a medida que se disuelve y, por consiguiente, mejora tanto el coeficiente de transferencia de masa como la fuerza impulsora de absorción, la velocidad de reacción es lo suficientemente lenta para que se considere la resistencia de la fase líquida. Esto puede deberse a un suministro insuficiente de un segundo reactivo o a una reacción química lenta por sí misma.

En cualquier caso, el valor de k_L en presencia de una reacción química suele ser mayor al valor del coeficiente cuando sólo ocurre absorción física, k_L^0 . Esto ha conducido a la presentación de datos sobre los efectos de las reacciones químicas en términos del "factor de reacción" o el "factor de mejoramiento" definido como:

$$\phi = k_L / k_L^0 \geq 1 \quad (14-58)$$

donde k_L = coeficiente de transferencia de masa con reacción y k_L^0 = coeficiente de transferencia de masa para la absorción puramente física.

Es importante comprender que cuando están incluidas reacciones químicas, esta definición de k_L se basa en la fuerza impulsora definida como la diferencia entre la concentración de un gas soluto *no reaccionado* en la interfase y de la masa del líquido. Un coeficiente basado en el total del gas reaccionado y no reaccionado puede tener valores más pequeños que el coeficiente de transferencia de masa para absorción física k_L^0 .

Cuando la resistencia de la fase líquida es importante debe utilizarse con cuidado cualquier conjunto de datos experimentales, para asegurar que los datos de equilibrio utilizados están conformes con los empleados por el autor original en el cálculo de los valores de k_L y H_L . La extrapolación a intervalos muy diferentes de concentraciones o condiciones de operación debe realizarse con cuidado, porque el coeficiente de transferencia de masa k_L puede variar en forma inesperada debido a cambios en el mecanismo aparente de la reacción química.

Los métodos generalizados de cálculo para k_L y H_L no se aplican cuando la reacción química ocurre en la fase líquida y, en consecuencia, se deben emplear los datos reales de operación para el sistema particular en cuestión. Un análisis sobre los diversos factores a consi-

derar en el diseño de los absorbedores y separadores de gas cuando están incluidas reacciones químicas se presenta posteriormente en la subsección "Absorción con reacción química", donde se descubre que en uno de los sistemas industriales más importantes (es decir, la absorción de CO_2 en soluciones alcalinas) la resistencia de la fase líquida es la que controla.

Área eficaz de la interfase para la transferencia de masa En una torre empacada con un área de la sección transversal constante S , el cambio diferencial en el flujo de soluto por unidad de tiempo está dado por

$$-d(C_M S y) = N_A a dV = N_A a S dh \quad (14-59)$$

donde a = área eficaz de la interfase para la transferencia de masa por unidad de volumen empacado y V = volumen empacado. Debido al humedecimiento insuficiente de las superficies del empaque y a la formación de áreas de estancamiento en la película líquida, el área eficaz es, por lo general, significativamente inferior al área total externa de los empaves.

El área eficaz de la interfase depende de varios factores, como lo analiza Charpentier [*Chem. Eng. J.*, **11**, 161 (1976)], entre ellos están 1) la forma y dimensiones del empaque, 2) el material de empaque (p. ej., el plástico suele dar áreas de la interfase menores que el metal o la cerámica), 3) la velocidad de la masa del líquido, y 4) para columnas con un diámetro pequeño, el diámetro de la torre.

Considerando que el área de la interfase suele aumentar al incrementarse la velocidad del líquido, dicha área es en apariencia relativamente independiente de la velocidad superficial de masa de gas bajo el punto de inundación. De acuerdo con la revisión de Charpentier, es válido suponer que el área de la interfase es independiente de la altura de la columna cuando se especifica en términos de la unidad de volumen empacada (es decir, como a). Además, los datos existentes para los sistemas líquido-gas que reaccionan químicamente (la mayor parte soluciones acuosas de electrolitos) indican que el área de la interfase es independiente del sistema químico. Sin embargo, este caso puede no ser válido para los sistemas que incluyen calores de reacción grandes.

En un estudio reciente, Rizzuti y cols. [*Chem. Eng. Sci.*, **36**, 973 (1981)] examinan la influencia de la viscosidad del disolvente sobre el área eficaz de la interfase en torres empacadas y concluyen que para los sistemas estudiados, el área eficaz de la interfase a es proporcional a la viscosidad cinemática elevada a una potencia de 0.7. Por consiguiente, el comportamiento hidrodinámico de un absorbedor empacado está muy afectado por los efectos de la viscosidad. Los efectos de la tensión superficial también son importantes, según lo muestra el trabajo de Onda (véase la Sec. 18).

En la sección 18 se presentan los datos detallados del área eficaz de la interfase para la transferencia de masa en torres empacadas. Al utilizar estos datos debe comprenderse que en el desarrollo de las correlaciones para los coeficientes de transferencia de masa k_G y k_L , los autores supusieron correlaciones diferentes pero internamente compatibles para el área eficaz de la interfase a . Por consiguiente, sería inadecuado mezclar las correlaciones de los distintos autores, a menos que se haya demostrado que existe un área válida de traslape entre ellas.

Coefficientes volumétricos de transferencia de masa $K_G a$ y $K_L a$ Las determinaciones experimentales de los coeficientes individuales de transferencia de masa k_G y k_L y del área eficaz de la interfase a incluyen el empleo de técnicas extremadamente difíciles y, en consecuencia, dichos datos no son abundantes. A menudo se informa de datos experimentales basados en los coeficientes volumétricos globales, que por lo general se definen como

$$K_G a = n_A / (h_T S p_T \Delta y_{1m}) \quad (14-60)$$

$$K_L a = n_A / (h_T S \Delta x_{1m}) \quad (14-61)$$

donde $K_G a$ = coeficiente global volumétrico de transferencia de masa en la fase gaseosa; $K_L a$ = coeficiente global volumétrico de transferencia de masa en la fase líquida; n_A = velocidad global de transferencia

del soluto A ; $h_T = p$ la sección transversal durante el exper-

$$\Delta y_{11}$$

y

$$\Delta x_{11}$$

donde los subíndices la torre, respectiva-

Se dispone de da la mayor parte de la comercial. Por lo en estos experi $K_L a = K_G a$ y $K_G a$ p lizada en el sistema coeficientes indivi bal $K_G a$ varía con lía de la fase líquid muy grande, o bien

La extrapolación aquellas en que fu mente arriesgada, química en la fase pleo de los coefici sa a las condicione bas reales. Los é aquellos que se obt de diseño similar.

Analogía de Cl una superficie líq transferancia de m ción del fluido, del tum, respectivame rancia de masa, c **analogía de Reyn** nes adimensionale

donde h' = coefici G = velocidad má

Los datos exper tes de gas concu cuando el número y pulidos, o a lo la debe exclusivame Sin embargo, no o "forma" y fricción la resistencia a la ti límite del sólido o) cipalmente por mo

Colburn [*Trans Colburn* [*Ind. Eng* mente que la resis la siguiente modif

$$(k_G / G_M) N_G^{\frac{1}{3}}$$

para flujo turbulen

para flujo turbulen ferencia de masa, número de Prandtl se definieron con

En ocasiones se ferencia de calor cuentan los datos

lores de gas cuando posteriormente en la interfase se descubre que es (es decir, la absorción de la fase líquida es

ria de masa α en una masa constante S , el tiempo está dado

$$dh \quad (14-59)$$

ferencia de masa por empacado. Debido al empaque y a la forma de la interfase, el área eficaz área total externa de

as factores, como lo 6)], entre ellos están el material de empaque (p. res que el metal o la , y 4) para columnas

e aumentar al incremento de la apariencia relativa de masa de gas bajo el n de Charpentier, es endiente de la altura le la unidad de volu- lutos existentes para ente (la mayor parte e de la interfase es ste caso puede no ser iación grandes.

Eng. Sci., 36, 973 el disolvente sobre el concluyen que para se a es proporcional la de 0.7. Por consi- absorción empaca- dad. Los efectos de la ún lo muestra el tra-

los del área eficaz de empacadas. Al uti- zamiento de las corre- sa k_G y k_L , los autores te compatibles para inadecuado mezclar e se haya demostrado

de masa $\hat{K}_{GA}$ y $\hat{K}_{LA}$ cientes individuales de la interfase a in- ificiles y, en conse- do se informa de da- lumétricos globales,

$$(14-60)$$

$$(14-61)$$

ansferencia de masa étrico de transferen- bal de transferencia

del soluto A ; h_T = profundidad total empacada de la torre; S = área de la sección transversal de la torre; p_T = presión total del sistema utilizada durante el experimento; y Δx_{1m} y Δy_{1m} se definen como

$$\Delta y_{1m} = \frac{(y - y^*)_1 - (y - y^*)_2}{\ln [(y - y^*)_1 / (y - y^*)_2]} \quad (14-62)$$

$$\Delta x_{1m} = \frac{(x^* - x)_1 - (x^* - x)_2}{\ln [(x^* - x)_1 / (x^* - x)_2]} \quad (14-63)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren al fondo y a la parte superior de la torre, respectivamente.

Se dispone de datos experimentales de los valores de K_G y K_{LA} para la mayor parte de las operaciones de separación y absorción de interés comercial. Por lo general, las concentraciones del soluto utilizadas en estos experimentos son muy bajas; por consiguiente, $K_{LA} = \hat{K}_{LA}$ y $K_G p_T = \hat{K}_{GA}$, y donde p_T representa la presión total utilizada en el sistema real de la prueba experimental. A diferencia de los coeficientes individuales de la película de gas k_G , el coeficiente global $\hat{K}_{GA}$ varía con la presión total del sistema, salvo cuando la resistencia de la fase líquida es despreciable (es decir, cuando $m = 0$ o k_{LA} es muy grande, o bien en ambos casos).

La extrapolación de los datos de $\hat{K}_{GA}$ a otras condiciones distintas a aquellas en que fueron tomadas las mediciones puede ser extremadamente arriesgada, en especial para los sistemas que incluyen reacción química en la fase líquida. Por consiguiente, se debe restringir el empleo de los coeficientes globales volumétricos de transferencia de masa a las condiciones no demasiado alejadas de las utilizadas en las pruebas reales. Los datos más confiables para este propósito serían aquellos que se obtengan a partir de una unidad de operación comercial de diseño similar.

Analogía de Chilton-Colburn Cuando un fluido se desplaza sobre una superficie líquida o sólida, el movimiento turbulento que causa la transferencia de masa también ocasiona transferencia de calor y fricción del fluido, debido a la transferencia de energía térmica y momentum, respectivamente. Esta similitud entre los mecanismos de transferencia de masa, calor y momentum fue puesta de manifiesto en la **analogía de Reynolds**, en la que se establece que las siguientes razones adimensionales son iguales:

$$k_G / G_m = h' / c_p G = f / 2 \quad (14-64)$$

donde h' = coeficiente de transferencia de calor, c_p = calor específico, G = velocidad másica y f = factor de fricción.

Los datos experimentales para la transferencia de masa en corrientes de gas concuerdan aproximadamente con la ecuación (14-64), cuando el número de Schmidt es cercano a la unidad y en tubos rectos y pulidos, o a lo largo de placas planas en las que la caída de presión se debe exclusivamente a la fricción de la película contra la superficie. Sin embargo, no concuerdan para los casos que incluyen resistencia de "forma" y fricción de la película. Además, dichos datos no consideran la resistencia a la transferencia de masa de la región del fluido cercana al límite del sólido o líquido, en el que la transferencia de masa ocurre principalmente por movimiento molecular (en oposición al turbulento).

Colburn [*Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 29, 174 (1933)] y Chilton y Colburn [*Ind. Eng. Chem.*, 26, 1183 (1934)] demostraron empíricamente que la resistencia de la subcapa laminar se puede expresar por la siguiente modificación a la analogía de Reynolds:

$$(\hat{K}_G / G_m) N_{Sc}^{2/3} = j_M = (h' / c_p G) N_{Pr}^{1/3} = j_H = f / 2 \quad (14-65)$$

para flujo turbulento en tubos rectos y a través de superficies planas, y

$$j_M = j_H \leq f / 2 \quad (14-66)$$

para flujo turbulento alrededor de cilindros, donde j_M = factor de transferencia de masa, j_H = factor de transferencia de calor, $N_{Pr} = c_p \mu / k$ = número de Prandtl, k = conductividad térmica y los demás términos ya se definieron con anterioridad.

En ocasiones se encontrará que los datos para la velocidad de transferencia de calor están disponibles en un sistema en el que no se encuentran los datos para la velocidad de transferencia de masa. La ana-

logía de Chilton-Colburn proporciona un procedimiento para desarrollar las estimaciones de las velocidades de transferencia de masa con base en los datos de transferencia de calor. La extrapolación de los datos experimentales de j_M y j_H obtenidos con gases para calcular los sistemas líquidos (y viceversa) debe realizarse con precaución. Cuando se dispone de datos sobre el factor de fricción o la caída de presión, se puede establecer un límite superior para las velocidades de transferencia de calor y de masa, de acuerdo con la ecuación (14-66).

Teoría de la penetración En el modelo de la película estacionaria, analizado antes en esta sección, se supone un régimen permanente en el cual el flujo local a través de un elemento de área es constante, es decir, no hay acumulación de las especies que se difunden dentro de la película. En 1935, Higbie [*Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 31, 365 (1935)] señaló que a menudo, los contactores industriales operan por medio de contactos breves y repetidos entre las fases, en los cuales los tiempos de contacto son demasiado cortos para lograr el régimen permanente. Por ejemplo, Higbie amplió la teoría de que en una torre empacada el líquido fluye a través de cada empaque en forma laminar y luego se vuelve a mezclar en los puntos de discontinuidad existentes entre los elementos de empaque. Por lo tanto, en la parte superior de cada empaque se forma una superficie fresca de líquido, la cual, a medida que desciende, absorbe gas a una velocidad decreciente, hasta que se mezcla en la siguiente discontinuidad.

Si la velocidad de la corriente que fluye es uniforme en una región muy profunda del líquido (espesor total, $\delta_T \gg \sqrt{Dt}$), el coeficiente de transferencia de masa con tiempo promediado, de acuerdo con la teoría de la penetración, está dado por:

$$k_L = 2\sqrt{D_L / \pi t} \quad (14-67)$$

donde k_L = coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida, D_L = coeficiente de difusión en la fase líquida y t = tiempo de contacto.

En la práctica, el tiempo de contacto t no se conoce, salvo para casos especiales, en los que la hidrodinámica está claramente definida. Esto es hasta cierto punto similar al caso de la teoría de la película estacionaria, en la que la cantidad desconocida es el espesor de la capa estacionaria δ [b)] (en la teoría de la película, el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida está dado por ($k_L = D_L / \delta$).

La teoría de la penetración predice que k_L debe variar en forma proporcional a la raíz cuadrada de la difusividad molecular, en comparación con la teoría de la película en la que se predice una dependencia a la primera potencia de D . Varios investigadores han reportado que las potencias experimentales de D varían entre 0.5 y 0.75 y la analogía de Chilton-Colburn sugiere una potencia de $2/3$.

A menudo se utiliza la teoría de la penetración para analizar la absorción con reacción química, porque no establece suposición alguna sobre la profundidad de la penetración de las diferentes especies reaccionantes y da resultados más precisos, cuando los coeficientes de difusión de las especies reactivas no son iguales. Sin embargo, cuando el proceso de la reacción es muy complejo, es más difícil utilizar la teoría de la penetración que la de la película y por lo general se prefiere este último método.

Teoría de la renovación de la superficie Danckwerts [*Ind. Eng. Chem.*, 42, 1460 (1951)] propuso una ampliación a la teoría de la penetración que permite que el movimiento turbulento en el líquido atraiga masas de líquido fresco en forma continua desde el interior a la superficie, donde están expuestas al gas, durante periodos de tiempo finitos, antes de ser reemplazadas. En su desarrollo, Danckwerts supone que cada elemento de fluido tiene las mismas oportunidades de ser reemplazado, independientemente de su edad. El modelo de Danckwerts da

$$k_L = \sqrt{Ds} \quad (14-68)$$

donde s = velocidad fraccionaria de renovación de la superficie.

Obsérvese que tanto en la teoría de la penetración como en la de renovación de la superficie se predice una dependencia de la raíz cuadrada de D . Además, debe reconocerse que los valores de la velocidad

de renovación de la superficie s , por lo general, no están disponibles, lo cual presenta el mismo problema que δ y t en los modelos de penetración y de película.

Las predicciones de las correlaciones basadas en el modelo de la película son, a menudo, casi iguales que las predicciones que se basan en los modelos de la penetración y la renovación de la superficie. Por

consiguiente, en vista de su relativa sencillez, se prefiere por lo general el modelo de la película para propósitos de análisis y cálculo. Debe observarse que ninguno de estos dos modelos teóricos ha demostrado ser adecuado para predicciones a priori de las velocidades de absorción en torres empacadas y, en consecuencia, se deben utilizar correlaciones empíricas, como las analizadas en la sección 18.

DISEÑO DE LOS SISTEMAS DE ABSORCIÓN DE GAS

Descripción del procedimiento general de diseño Por lo general, se requiere que el diseñador determine 1) el mejor disolvente; 2) la velocidad óptima del gas a través del absorbedor, es decir, el diámetro del recipiente; 3) la altura del recipiente y sus miembros internos, o sea, la profundidad y tipo de empaque o el número de bandejas; 4) la velocidad óptima de circulación del disolvente a través del absorbedor y del separador; 5) las temperaturas de las corrientes que entran y salen del absorbedor y la cantidad de calor a extraer, considerando el calor de disolución y otros efectos térmicos; 6) las presiones a las que operarán el absorbente y el separador, y 7) el diseño mecánico de las torres de absorción y separación, que incluye los distribuidores de flujo, los apoyos de los empacques, etc. En esta sección se analizan todas estas selecciones salvo la última, que se analiza en la sección 18.

El problema que se presenta al diseñador de una unidad de absorción de gas específica por lo general las siguientes cantidades: 1) velocidad de flujo de gas, 2) la composición del gas, al menos con relación al componente que se va a absorber; 3) la presión de operación y la caída de presión permitida a través del absorbedor; 4) el grado mínimo de recuperación de uno o más solutos, posiblemente, 5) el disolvente a utilizar. Los puntos 3, 4 y 5 pueden estar sujetos a consideraciones económicas y, por consiguiente, se dejan en ocasiones al diseñador. Para determinar el número de variables a especificar, con objeto de fijar una solución única para el diseño del absorbedor se puede utilizar el mismo método de la regla de las fases, descrito en la sección 13, para los sistemas de destilación.

La recuperación del disolvente, en ocasiones por medios químicos, pero más a menudo por destilación, casi siempre se requiere y el sistema de recuperación se considera por lo general como parte integral del diseño del sistema de absorción. Una operación más eficiente del separador de disolvente da por resultado un absorbedor más económico, debido a una concentración menor del soluto residual disuelto en el disolvente regenerado; sin embargo, esto puede incrementar el costo total de recuperación del disolvente. Un análisis más detallado de estas y otras consideraciones económicas se presenta posteriormente en esta sección.

Selección del disolvente Cuando es posible una selección, se da preferencia a los líquidos con altas solubilidades del soluto; la alta solubilidad reduce la cantidad de disolvente a recircular. El disolvente debe ser relativamente no volátil, económico, no corrosivo, estable, no viscoso, no espumante y de preferencia no inflamable. Ya que, por lo general, el gas que sale está saturado con disolvente, la pérdida de éste puede ser costosa. Por lo tanto, se pueden escoger disolventes de bajo costo entre los más costosos de elevada solubilidad o baja volatilidad.

Por lo general, se utiliza agua para los gases bastante solubles en agua, aceites para los hidrocarburos ligeros y disolventes químicos especiales para los gases ácidos, como, por ejemplo, CO_2 , SO_2 y H_2S . En ocasiones, una reacción química reversible da por resultado una solubilidad muy elevada a una velocidad mínima de disolvente. Cuando están incluidas reacciones químicas son deseables los datos de los sistemas reales y los disponibles se resumen más adelante en "Absorción con reacción química."

Selección de los datos de equilibrio vapor-líquido o de solubilidad Los valores de solubilidad determinan la velocidad de líquido necesaria para una recuperación total o económica del soluto y, por consiguiente, son esenciales para el diseño. Por lo general, los datos de

equilibrio se encuentran en una de las tres formas siguientes: 1) datos de solubilidad expresados como solubilidad en peso o porcentaje de moles, o bien, como constantes de la ley de Henry; 2) presiones de vapor del componente puro, o 3) coeficientes de distribución de equilibrio (valores de K). Los datos para sistemas específicos se encuentran en la sección 3; en esta sección se presenta la bibliografía adicional a las fuentes de datos.

Con objeto de definir completamente la solubilidad de un gas en un líquido es necesario establecer la temperatura, la presión parcial de equilibrio del gas soluto en la fase gaseosa y la concentración del gas soluto en la fase líquida. Hablando estrictamente, también debe estipularse la presión total del sistema, mas para presiones totales bajas, inferiores a aproximadamente 507 kPa (5 atm), la solubilidad para una presión parcial determinada del gas soluto es relativamente independiente de la presión total del sistema.

A pesar de ser bastante útil, cuando se puede aplicar, la ley de Henry, expresada en los términos mostrados en las ecuaciones (14-9) y (14-10), debe verificarse experimentalmente para determinar la precisión con que se puede utilizar. Si la ley de Henry es válida, la solubilidad se define al establecer el valor de la constante H (o H'), junto con la temperatura y la presión parcial del soluto para la que se utilizó.

Para varios gases, la ley de Henry es válida si la presión parcial del soluto es inferior a aproximadamente 100 kPa (1 atm). Para presiones parciales del gas soluto mayores a 100 kPa, el valor de H rara vez es independiente de la presión parcial del gas soluto, y un valor determinado de H sólo se puede utilizar en un intervalo estrecho de presiones parciales. Existe una variación no lineal muy fuerte de las constantes de la ley de Henry con la temperatura, según lo analizaron Schulze y Prausnitz [*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20, 175 (1981)]. Se recomienda consultar esta referencia antes de considerar las extrapolaciones de temperatura de los datos de la ley de Henry.

Datos e información adicionales sobre la aplicación de las constantes de la ley de Henry se encuentran en la bibliografía citada con anterioridad en la subsección "Directorio de los datos clave en absorción de gas". El empleo de las constantes de la ley de Henry se muestra en los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1: Se desea saber cuánto hidrógeno puede disolverse en 100 unidades de peso de agua, a partir de una mezcla de gas natural, cuando la presión total es 101.3 kPa (760 torr, 1 atm), la presión parcial del H_2 es 26.7 kPa (200 torr) y la temperatura es 20°C. Para presiones parciales hasta de 100 kPa, el valor de H aparece en la sección 3 y es 6.92×10^6 kPa (6.83×10^4 atm) a 20°C. De acuerdo con la ley de Henry:

$$x_{\text{H}_2} = p_{\text{H}_2}/H_{\text{H}_2} = 26.7/6.92 \times 10^6 = 3.86 \times 10^{-6}$$

La fracción mol x es la razón del número de moles de hidrógeno en solución, respecto al número total de moles de todos los componentes contenidos. Para calcular los pesos de hidrógeno por cien pesos de agua se puede utilizar la siguiente fórmula, en la que los subíndices A y w corresponden al soluto (hidrógeno) y al disolvente (agua), respectivamente.

$$\left(\frac{x_A}{1 - x_A} \right) \frac{M_A}{M_w} 100 = \left(\frac{3.86 \times 10^{-6}}{1 - 3.86 \times 10^{-6}} \right) \frac{2.02}{18.02} 100$$

$$= 4.33 \times 10^{-6} \text{ unidades de peso de H}_2 / 100 \text{ unidades de peso de H}_2\text{O} \\ = 0.43 \text{ partes por millón en peso}$$

Ejemplo 2: El oxígeno de peso de oxígeno por l de equilibrio del oxígeno. Si se supone

$$x_A = (0.03/4) \\ p_A = H_A x_A \text{ (Eq. 14-9)}$$

La solución por el método debe conocerse antes de aproximación, selección en la sección 3:

$$H_A = 4.85 \times 10^6 \\ p_A = 4.85 \times 10^6$$

Para la segunda aproximación de H_A es 5.056 $\times$ (6398 torr). Al utilizar se obtiene un valor inicial resultado de la tercera:

$$p_A = 5.074 \times 10^6$$

Esta tercera estimación pesos de oxígeno disueltos parcial de aproximadamente

Las presiones de vapor para calcular las solubilidades de los gases por la ley de Raoult. Para vapor del componente tenerse mucho cuidado puros para los aspectos no ideales den causar desviación a partir de las presiones de la ley de Raoult. En vapor para varios m

Cuando se disponen de datos de presiones de vapor de los gases de distribución útil para el cálculo de la sección 13 se presenta un libro.

Cálculo de la razón de absorción La razón de absorción se calcula a solubilidad del soluto de ser necesario estimar el calor de solución y específico y los datos de la sección 3.

La razón real de líquido será mayor por lo logar por consideren experiencia. Por ejemplo, las que incluyen gas mínima de disolvente suficiente para mantener empaque, lo que da de líquido.

A pesar de que no necesariamente el material de la cual la distribución de velocidad de flujo

donde V_L = velocidad del empaque por unidad Cuando el flujo total que el valor de MW del líquido sol

refiere por lo general a la ley de Henry y al cálculo. Debe tenerse en cuenta que los datos de equilibrio de absorción deben utilizarse con la ley de Henry.

Ejemplo 2: El oxígeno se disuelve en el agua con una razón de 0.03 unidades de peso de oxígeno por 100 unidades de peso de agua. Calcúlese la presión parcial de equilibrio del oxígeno en esta solución, a 25.9°C.

Solución: Si se supone como base 100 pesos de agua, entonces

$$x_A = (0.03/32)/(0.03/32 + 100/18) = 1.687 \times 10^{-4}$$

$$p_A = H_A x_A \text{ (ley de Henry)}$$

La solución por el método de prueba y error está planteada porque el valor de p_A debe conocerse antes de seleccionar el valor adecuado de H_A . Como primera aproximación, selecciónese el valor a 25.9°C y 106.7 kPa (800 torr), mostrado en la sección 3:

$$H_A = 4.85 \times 10^6 \text{ kPa} (4.79 \times 10^4 \text{ atm})$$

$$p_A = 4.85 \times 10^6 \times 1.687 \times 10^{-4} = 818.2 \text{ kPa} (6137 \text{ torr})$$

Para la segunda aproximación, con 818.2 kPa, supóngase que el valor (interpolado) de H_A es 5.056×10^6 kPa y el valor correspondiente de p_A es 852.9 kPa (6398 torr). Al utilizar esta nueva presión parcial para la siguiente aproximación se obtiene un valor interpolado de $H_A = 5.074 \times 10^6$ kPa. Por consiguiente, el resultado de la tercera aproximación es

$$p_A = 5.074 \times 10^6 \times 1.687 \times 10^{-4} = 856.0 \text{ kPa} (6421 \text{ torr})$$

Esta tercera estimación parece ser lo suficientemente cercana; por lo tanto, 0.03 pesos de oxígeno disueltos en 100 pesos de agua a 25.9°C ejercerán una presión parcial de aproximadamente 6420 torr (mmHg).

Las presiones de vapor de los componentes puros pueden ser útiles para calcular las solubilidades de los sistemas en los que es válida la ley de Raoult. Para dichos sistemas $p_A = p_A^* x_A$, donde p_A^* = presión de vapor del componente puro del soluto y p_A su presión parcial. Debe tenerse mucho cuidado al utilizar las presiones de vapor de los componentes puros para calcular el comportamiento de la absorción de gas. Los aspectos no ideales, tanto en la fase vapor como en la líquida, pueden causar desviaciones significativas del comportamiento calculado a partir de las presiones de vapor de los componentes puros junto con la ley de Raoult. En la sección 3 aparecen los datos de la presión de vapor para varios materiales.

Cuando se dispone de datos para un sistema determinado en condiciones similares de presión, temperatura y composición, los coeficientes de distribución de equilibrio ($K = y/x$) son una herramienta más útil para el cálculo de las distribuciones de vapor y líquido. En la sección 13 se presenta un análisis detallado de los valores de la K de equilibrio.

Cálculo de la razón líquido a gas La velocidad mínima posible del líquido se calcula a partir de la composición del gas de entrada y la solubilidad del soluto en el líquido que sale, si se supone saturación. Puede ser necesario estimar la temperatura de salida del líquido, con base en el calor de solución del gas soluto. Los valores de los calores latente y específico y los de solución (a dilución infinita) aparecen en la sección 3.

La razón real de líquido a gas (velocidad de circulación del disolvente) será mayor por lo general que el mínimo en un 25 a 100% y se puede lograr por consideraciones económicas, así como mediante juicio y experiencia. Por ejemplo, en algunas aplicaciones de torres empacadas que incluyen gases muy solubles u operación al vacío, la cantidad mínima de disolvente necesaria para disolver el soluto puede ser insuficiente para mantener totalmente humedecida toda la superficie del empaque, lo que da por resultado una distribución mala de la corriente de líquido.

A pesar de que no existe una velocidad de flujo única a la que repentinamente el material de empaque se humedezca en su totalidad, y abajo de la cual la distribución de flujo es mala, Morris y Jackson (*Absorption Towers*, Butterworth, London, 1953) recomiendan un criterio mínimo de velocidad de humedecimiento (MWR) de:

$$\text{MWR} = V_L/a_p \quad (14-69)$$

donde V_L = velocidad volumétrica de líquido y a_p = superficie externa del empaque por unidad de volumen (para los datos, véase la Sec. 18). Cuando el flujo total del disolvente en la columna empacada es menor que el valor de MWR, se puede incrementar la velocidad de recirculación del líquido sobre el empaque, incluso a expensas de reducir la

fuerza impulsora media. Un valor de MWR de $2.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (0.85 ft^2/h) se recomienda para los empaques de anillo mayores a 0.076 m (3 in) y para las rejillas con un paso mayor que 0.051 m (2 in). Para los otros empaques se recomienda un valor de MWR de $3.35 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (1.3 ft^2/h). Las velocidades de flujo volumétrico que varían entre 0.0034 y 0.0068 $\text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$, o sea, 5 a 10 $\text{gal}/(\text{min} \cdot \text{ft}^2)$ son las indicadas por este criterio. Las velocidades superficiales del líquido en estas condiciones se encuentran en el intervalo de 0.5 cm/s (1 ft/min).

Para la mayor parte de los problemas, un valor aproximado para la razón de líquido a gas es suficiente. Por ejemplo, si el soluto se encuentra tan diluido que el incremento de temperatura del líquido depurador se puede despreciar, el valor de la razón adimensional mG_M/L_M se puede considerar como 0.7 para la absorción en el extremo diluido de la torre o 1.4 para la separación. Por consiguiente, la velocidad del gas se ajusta a aproximadamente el 50% del valor estimado de la velocidad de inundación en el punto de flujo máximo de la torre.

En la práctica, un intervalo útil de valores de mG_M/L_M es muy estrecho. En la figura 14-4 se muestra que cuando se han especificado las concentraciones de entrada y salida del gas y_1 y y_2 , la composición de entrada del soluto x_2 y la pendiente m , los valores de N_{OG} , que corresponden a 95% de aproximación al equilibrio entre el líquido que entra x_2 y el gas que sale y_2 del absorbador, se incrementan rápidamente para valores de mG_M/L_M mayores a 0.9. Además, los valores inferiores a 0.5 pueden no ser prácticos.

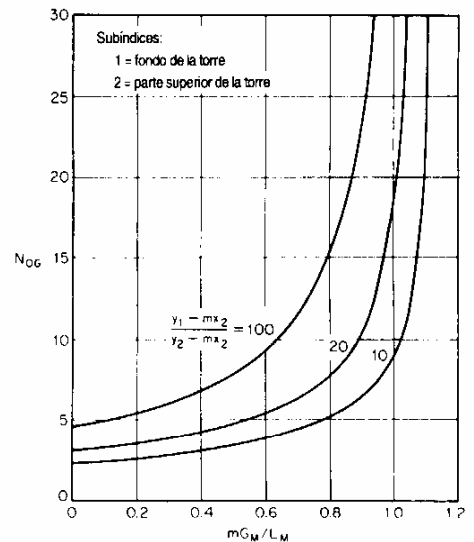


FIG. 14-4 Efecto de mG_M/L_M sobre N_{OG} para eficiencias de recuperación de 90, 95 y 99%.

Cuando la concentración del soluto en el gas de entrada es baja y cuando casi todo el soluto se absorbe (así es por lo general), la aproximación

$$y_1 G_M = x_1 L_M = (y_1^*/m) L_M \quad (14-70)$$

lleva a la conclusión de que la razón mG_M/L_M representa la aproximación fraccionaria del líquido de salida a la saturación con el gas de entrada, es decir,

$$mG_M/L_M = y_1^*/y_1 \quad (14-71)$$

La optimización de la razón líquido a gas en términos de los costos totales anuales sugiere a menudo que la razón molar de líquido a gas

siguientes: 1) datos de peso o porcentaje de gas; 2) presiones de distribución de equilibrio de los componentes se encuentran en la literatura adicional a

idad de un gas en un la presión parcial de concentración del gas, también debe estimarse las presiones totales bajas, solubilidad para una relativamente inde-

le aplicar, la ley de las ecuaciones (14-9) para determinar la presión es válida, la solubilidad H (H'), junto con la que se utilizó.

la presión parcial del atm). Para presiones altas de H rara vez es, y un valor determinado de presiones de las constantes de equilibrio de Schultze y [81]. Se recomienda extrapolaciones de

ción de las constantes de Henry se muestra en

soluense en 100 unidades, cuando la presión total es 26.7 kPa (200 torr) y a 100 kPa, el valor de H es a 20°C. De acuerdo

$$86 \times 10^{-6}$$

hidrógeno en solución, los contenidos. Para se puede utilizar la señal al soluto (hidróge-

$$100$$

idades de peso de H_2O

$L/M/GM$ debe ser aproximadamente de 1.2 a 1.5 veces la mínima teórica, que corresponde al equilibrio en el extremo enriquecido de la torre (altura infinita), siempre y cuando la inundación no sea un problema. Esta sería, por ejemplo, una opción a la suposición de que $L/M/GM = m/0.7$.

Cuando la temperatura del licor que sale se incrementa debido al calor de absorción del soluto, el valor de m cambia a través de la torre y debe seleccionarse una razón de líquido a gas que dé valores razonables de m_1GM/LM y m_2GM/LM , en donde los subíndices 1 y 2 se refieren al fondo y a la parte superior de la torre de absorción, respectivamente. Para este caso, el valor de m_2GM/LM se toma en un poco menos que 0.7, para que el valor de m_1GM/LM no se aproxime demasiado a la unidad. Esta regla es útil sólo cuando están incluidos efectos moderados de calor y bajas concentraciones de soluto.

Cuando el soluto tiene un calor de disolución grande o cuando el gas de alimentación contiene porcentajes elevados de soluto se debe considerar el empleo de serpentines de enfriamiento interno o intercambiadores de calor intermedios y externos en la torre de platos, para extraer el calor de absorción. En una torre empacada se puede considerar el empleo de secciones múltiples empacadas con puntos intermedios de extracción de líquido, para enfriar el líquido por medio de intercambiadores de calor externos.

Selección del equipo Por lo general, se seleccionan las columnas empacadas para materiales muy corrosivos, para líquidos que producen mucha espuma, para torres con un diámetro grande o pequeño que requieren una caída muy baja de presión y para las operaciones a pequeña escala que requieren diámetros inferiores a 0.6 m (2 ft). El tipo de empaque se selecciona con base en la resistencia mecánica y a la corrosión, la capacidad para manejar los flujos requeridos, la eficiencia de transferencia de masa y el costo. Un análisis detallado de las propiedades y costos de los diferentes empaques para torres se presenta en la sección 18. Los factores económicos se examinarán posteriormente en esta sección.

Las columnas de platos pueden ser preferibles desde el punto de vista económico para las operaciones a gran escala y son necesarias cuando las velocidades del líquido son tan bajas que el empaque no se humedecería adecuadamente, cuando las velocidades del gas son tan bajas (debido a un valor de L/G muy elevado) que puede ocurrir dispersión axial o "bombo" del gas hacia la parte inferior de la columna (empacada), o cuando se desea enfriamiento intermedio. Además, las torres de platos tienen una razón de caída mejor y están menos sujetas al ensuciamiento por sólidos que las columnas empacadas. Debe consultarse la sección 18 para información adicional sobre las características de operación de las torres de platos.

Diámetro de la columna y caída de presión Para las torres empacadas, la inundación determina el diámetro mínimo posible y el diseño usual es para 50 a 70% de la velocidad de inundación. La caída de presión en la inundación para los empaques que se suelen utilizar es aproximadamente de 0.167 m H_2O/m de empaque (2 in H_2O/ft). Para una operación a aproximadamente 50% de la inundación la caída de presión es aproximadamente de 0.042 m de H_2O/m (0.5 in H_2O/ft). A 70% de la inundación, la caída de presión será de 0.083 m H_2O/m (1.0 in de agua/ft). Las torres empacadas no deben diseñarse para caídas de presión mayores a 1.0 in de H_2O/ft , porque incrementos relativamente pequeños de la velocidad de diseño para la alimentación del gas pueden precipitar las condiciones de inundación dentro de la torre. Para los sistemas que presentan una tendencia significativa a la formación de espuma, las caídas de presión máximas permitidas por el diseño deben ser inferiores a las analizadas anteriormente. También conviene recordar estos valores para el control de la operación.

Por lo general, un intervalo seguro para las velocidades de operación sería el cercano a la velocidad obtenida de las consideraciones económicas, caso que se analizará más adelante. Los procedimientos detallados para estimar las velocidades de inundación y caídas de presión se presentan en la sección 18.

Para las torres de platos, el diámetro mínimo posible puede estar determinado por las características de inundación o por un excesivo arrastre de líquido. Para razones muy elevadas de líquido a gas, la ca-

pacidad de las bandejas y vertederos para manejar el flujo de líquido puede establecer el diámetro de la columna. Cuando la velocidad del gas es muy elevada, el arrastre puede disminuir la eficiencia y/o causar inundación. Las velocidades del vapor en las torres de platos se utiliza, por ejemplo, para limitar el arrastre a menos de 10% de la velocidad de flujo de líquido. Los procedimientos detallados para calcular las caídas de presión en una torre de platos aparecen en la sección 18.

Cálculo de la altura de la torre La altura requerida en una torre de absorción o separación de gas depende de 1) los equilibrios termodinámicos incluidos; 2) el grado especificado de eliminación del soluto del gas y 3) la eficiencia de transferencia de masa del equipo. Estas mismas consideraciones se aplican tanto a una torre empacada como a una de platos. Los puntos 1 y 2 determinan el número de etapas teóricas (torre de platos) o unidades de transferencia (torre empacada) requeridas. El punto 3 se obtiene con base en la eficiencia y el espaciamiento de las bandejas (torre de platos) o con base en la altura de una unidad de transferencia (torre empacada). Por lo general, las especificaciones para la eliminación del soluto se obtienen a partir de consideraciones económicas.

Para las torres de platos, los métodos de diseño aproximados que se describen a continuación se pueden utilizar para estimar el número de etapas teóricas y las eficiencias y espaciamientos de las bandejas, con objeto de especificar la torre con base en la información dada en la sección 18. En la sección 13 aparecen las consideraciones incluidas en el diseño riguroso de una torre de platos.

Para las torres empacadas, la naturaleza diferencial continua del contacto entre el líquido y el gas da por resultado un procedimiento de diseño que incluye la solución de ecuaciones diferenciales como las descritas en la siguiente subsección.

Debe observarse que los procedimientos de diseño analizados en esta sección no son aplicables a los **absorbedores con recalentamiento**, que deben diseñarse de acuerdo con los métodos descritos en la sección 13.

Se aconseja precaución para distinguir entre los sistemas que incluyen absorción puramente física de aquellos en los que una **reacción química** puede afectar en forma significativa los procedimientos de diseño.

Selección de las condiciones de operación del separador La separación incluye la eliminación de uno o más componentes volátiles de un líquido por contacto con un gas inerte, por ejemplo, vapor o nitrógeno. Las condiciones de operación seleccionadas para la separación suelen dar como resultado una baja solubilidad del soluto (es decir, un elevado valor de m), de tal manera que la razón mGM/LM es mayor que la unidad. Un valor de 1.4 puede utilizarse como regla para los cálculos que incluyan la desorción puramente física. Para los cálculos de las torres de platos el factor de separación es $S = KG_M/L_M$, donde, por lo general, y^*/x , se especifica para cada bandeja.

Cuando el disolvente de una operación de absorción debe regenerarse para su recirculación al absorbedor, se puede utilizar el "concepto de oscilación de presión", el "concepto de oscilación de temperatura", o ambos, para especificar las condiciones de separación. En la operación a presión variable, la temperatura del separador es aproximadamente igual a la del absorbedor, pero la presión de separación es mucho menor. En la operación a temperatura variable, las presiones son aproximadamente iguales, pero la temperatura de separación es muy superior a la de absorción.

En la operación a presión variable una parte del gas disuelto puede ser "extraída" del líquido por medio de un tambor de evaporación instantánea colocado aguas arriba del punto de alimentación a la torre de separación. Este tipo de operación lo analizan Burrows y Preece [Trans. Inst. Chem. Eng., 32, 99 (1954)] y Langley y Haselden [Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. (London), no. 28 (1968)]. Si ocurre evaporación instantánea del líquido alimentado dentro de la torre de separación, este efecto debe considerarse para el diseño de la sección superior con objeto de evitar una sobrecarga o la inundación de la parte superior de la torre.

Con frecuencia, la velocidad a la que se absorbe el gas residual en una torre de separación está limitada por la velocidad de la reacción

química, en cuyo caso consecuencia, la relación de diseño. El diseño con base en el HETP.

Las ecuaciones puramente físicas se aplican para las torres empacadas que utilizan la ecuación 13. Un brinca aparece en la sección 13.

Diseño de los sistemas El diseño de los sistemas de absorción y separación de gas debe basarse en las condiciones de separación y en el diseño de la torre de absorción y separación. El diseño de las condiciones de separación y el juicio del sistema en el cor

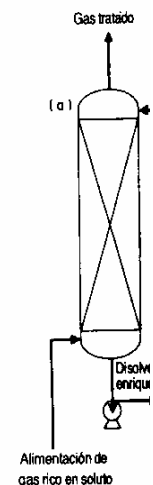


FIG. 14-5 Absorbido. a) Absorbido.

Un procedimiento de diseño y evaluar operabilidad en cada caso es necesario considerar el absorbido-separado. "Diseño económico

Importancia del El diseño de la curva de la composición de las condiciones factibles de la composición de las condiciones de las composiciones indican como $y = y_1$

jar el flujo de líquido ando la velocidad del eficiencia y/o causar res de platos se utiliza, 10% de la velocidad de para calcular las caí n la sección 18. querida en una torre de s equilibrios termodin eliminación del soluto nasa del equipo. Estas orre empacada como a nro de etapas teóricas re empacada) requieruica y el espaciamento la altura de una unidad al, las especificaciones ntr de consideraciones

seño aproximados que para estimar el número ientos de las bandejas, información dada en la iteraciones incluidas en

iferencial continua del lo un procedimiento de diferenciales como las

e diseño analizados en dores con recalenta- s métodos descritos en

!los sistemas que inclu- n los que una reacción los procedimientos de

i del separador La se- componentes volátiles or ejemplo, vapor o nionadas para la separa- lidad del soluto (es de- e la razón mG_M/L_M es lizarse como regla para ante física. Para los cál- ración es $S = KG_M/L_M$, a cada bandeja. orción debe regenerar- de utilizar el "concepto lación de temperatura", eparación. En la opera- rador es aproximada- de separación es mucho , las presiones son apro- eparación es muy supe-

del gas disuelto puede bor de evaporación ins- mentación a la torre de an Burrows y Preece ngley y Haselden [Inst. 88]. Si ocurre evapora- o de la torre de separa- o de la sección superior ición de la parte superior

borbe el gas residual en elocidad de la reacción

química, en cuyo caso el tiempo de residencia en la fase líquida (y en consecuencia, la retención de líquido de la torre) es el factor más importante de diseño. Por lo tanto, muchos regeneradores separadores se diseñan con base en la retención de líquido y no en los valores de $K_L a$ o HETP.

Las ecuaciones aproximadas de diseño que se aplican a la desorción puramente física se desarrollan posteriormente en esta sección tanto para las torres empacadas como para las de platos. Un método más riguroso que utiliza los conceptos de destilación se puede encontrar en la sección 13. Un breve análisis sobre la desorción con reacción química aparece en la subsección "Absorción con reacción química."

Diseño de los sistemas absorbedor-separador El licor rico en soluto que sale del absorbedor de gas se suele destilar o separar para regenerar el disolvente, que se recircula al absorbedor, como se muestra en la figura 14-5. Es evidente que las condiciones seleccionadas para el paso de absorción (es decir, temperatura, presión y L_M/G_M) afectarán el diseño de la torre de separación y, a la inversa, la selección de las condiciones de separación afectarán el diseño del absorbedor. La selección de las condiciones de operación óptimas para un sistema de absorción-separación incluyen una combinación de los factores económicos y los juicios prácticos, en lo que se refiere a la operabilidad del sistema en el contexto del diagrama general de flujo del proceso.

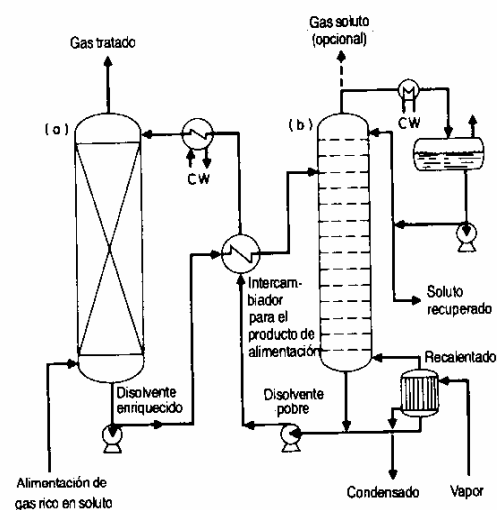


FIG. 14-5 Absorbedor de gas que utiliza un disolvente, regenerado por separación. a) Absorbedor. b) Separador.

Un procedimiento adecuado para realizar el diseño del sistema absorbedor-separador es establecer una selección cuidadosa de los casos de diseño y evaluar los costos de inversión y operación, así como la operabilidad en cada caso. Algunos de estos factores económicos que es necesario considerar para la selección del diseño óptimo del sistema absorbedor-separador se analizan posteriormente en la subsección "Diseño económico de los sistemas de absorción".

Importancia de los diagramas de diseño Una de las primeras cosas que el diseñador debe tratar de hacer con el mayor cuidado es el diagrama de la curva de equilibrio, $y^* = F(x)$, en una gráfica de xy , como la mostrada en la figura 14-6. La línea horizontal que corresponde a la composición de entrada de gas y_1 es el lugar geométrico de las composiciones factibles del licor de salida, y la línea vertical que corresponde a la composición de entrada del licor disolvente x_2 es el lugar geométrico de las composiciones factibles del gas de salida. Estas líneas se indican como $y = y_1$ y $x = x_2$ respectivamente, en la figura 14-6.

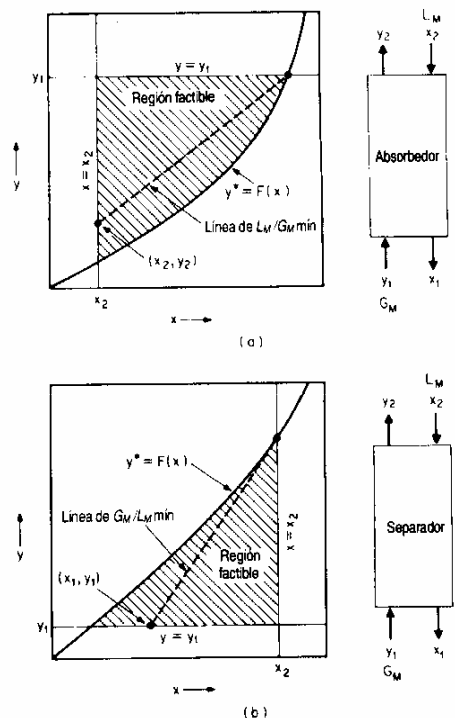


FIG. 14-6 Diagramas de diseño para a) absorción y b) separación.

Para la absorción de gas, la región de las líneas de operación factibles se encuentra arriba de la curva de equilibrio; para la separación, la región factible para las curvas de operación se encuentra abajo de la línea de equilibrio. Estas regiones factibles están limitadas por la curva de equilibrio y por las líneas $x = x_2$ y $y = y_1$. Compruébense por inspección las líneas de operación que son factibles y las que dan por resultado "puntos de estrangulación" dentro de la torre. Además, es posible determinar si un diseño especial propuesto para la recuperación del soluto cae dentro de la región factible.

Una vez que se ha establecido el diseño del recuperador para una torre de absorción se puede construir la curva de operación localizando en primer término el punto x_2, y_2 en el diagrama. La intersección de la línea horizontal, que corresponde a la composición de entrada del gas y_1 , con la curva de equilibrio $y^* = F(x)$ define la razón teórica mínima de líquido a gas para los sistemas en los que no hay puntos intermedios de estrangulación. La línea de operación que conecta este punto con el punto x_2, y_2 corresponde al valor mínimo de L_M/G_M . Por lo general, el valor real de diseño de L_M/G_M es 1.2 a 1.5 veces el valor mínimo. Por consiguiente, la línea real de operación de diseño para un absorbedor de gas pasará por el punto x_2, y_2 y cortará la línea $y = y_1$ a la izquierda de la curva de equilibrio.

Para la separación, se emplea la especificación de diseño para localizar el punto x_1, y_1 y, después, la intersección de la línea vertical $x = x_2$ con la curva de equilibrio $y^* = F(x)$ define la razón teórica mínima de gas a líquido. El valor real de G_M/L_M se selecciona de tal manera que sea aproximadamente 20 a 50% más elevado que el mínimo, para que la línea real de operación de diseño corte la línea $x = x_2$ en un punto ubicado abajo de la curva de equilibrio.

Los diagramas de diseño minimizan la posibilidad de cometer errores por descuido y permiten determinar fácilmente los efectos de los cambios de las variables de operación sobre la operabilidad del sistema en relación con los puntos de estrangulación, etc. Siempre que se utilicen cálculos analíticos y programas para computadora para el diseño

de los sistemas de absorción de gas, la construcción de los diagramas de diseño basada en los resultados de los cálculos o los impresos de la computadora pueden revelar áreas con problemas o, incluso, errores en el concepto de diseño. Se recomienda que los diagramas de diseño se utilicen siempre que sea posible.

DISEÑO DE UNA TORRE EMPACADA

Los métodos para estimar la altura de la sección activa de los **contactores diferenciales a contraflujo**, como, por ejemplo, las torres empacadas y de rocío y los absorbedores de película descendente se basan en las expresiones de velocidad que representan la transferencia de masa en la interfase gas-líquido y sobre los balances de materia, que representan los cambios de composición masiva en las dos fases a contraflujo. Las expresiones de velocidad están basadas en los principios de la transferencia de masa en la interfase descritos anteriormente en esta sección. La combinación de dichas expresiones da por resultado una expresión integral para el número de unidades de transferencia o ecuaciones íntimamente relacionadas con el número de platos teóricos. En los párrafos que siguen se establecen los métodos convenientes para utilizar dichas ecuaciones, primero para el caso general y posteriormente para los casos en que las suposiciones de simplificación son válidas.

Empleo de la expresión de velocidad de transferencia de masa
En la figura 14-7 se muestra la sección de una torre empacada de absorción junto con la nomenclatura que se utiliza para desarrollar las ecuaciones siguientes. En una sección diferencial dh se puede igualar la velocidad a la que se pierde el soluto de la fase gaseosa con la velocidad a la que dicho soluto es transferido a través de la fase gaseosa, hasta la interfase, como sigue:

$$-d(G_M y) = -G_M dy - y dG_M = N_A a dh \quad (14-72)$$

Cuando sólo se transfiere un componente,

$$dG_M = -N_A a dh \quad (14-73)$$

Al sustituir esta relación en la ecuación (14-72) y reacomodar términos se obtiene,

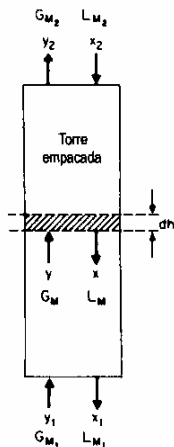


FIG. 14-7 Nomenclatura para los balances de materia en un absorbedor o separador de torre empacada.

$$dh = -\frac{G_M dy}{N_A a(1-y)} \quad (14-74)$$

Para esta derivación se utiliza la expresión de velocidad en la fase gaseosa $N_A = k_G(y - y_i)$ y al integrar en toda la torre se obtiene,

$$h_T = \int_{y_2}^{y_1} \frac{G_M dy}{k_G a(1-y)(y - y_i)} \quad (14-75)$$

Al multiplicar y dividir por y_{BM} se coloca la ecuación (14-75) en el formato H_{G,N_G}

$$h_T = \int_{y_2}^{y_1} \left[\frac{G_M}{k_G a y_{BM}} \right] \frac{y_{BM} dy}{(1-y)(y - y_i)} \quad (14-76)$$

$$= H_{G,N_G} \int_{y_2}^{y_1} \frac{y_{BM} dy}{(1-y)(y - y_i)} = H_{G,N_G} N_G$$

La expresión general dada por la ecuación (14-75) es más compleja que lo requerido, pero debe utilizarse cuando el coeficiente de transferencia de masa varía de punto a punto, como puede ser el caso cuando el gas no es diluido o cuando la velocidad del gas varía a medida que éste se disuelve. Los valores de y_i que se pueden utilizar en la ecuación (14-75) dependen de la composición local de líquido x_i y de la temperatura. Esta dependencia se representa mejor al utilizar las líneas de operación y equilibrio, como se analiza posteriormente.

En el ejemplo 3 se muestra el empleo de la ecuación (14-75) para el lavado de cloro del aire con una solución cáustica acuosa. Para este caso se puede suponer, para simplificar, que y_a , la presión parcial de la interfase del cloro sobre la solución cáustica acuosa, es cero debido a la total y rápida reacción del cloro después de disolverse. Obsérvese que el gas de alimentación no está diluido.

Ejemplo 3: Calcúlese la altura del empaque necesario para reducir la concentración de cloro de $0.537 \text{ kg/(s} \cdot \text{m}^2)$ o sea, $396 \text{ lb/(h} \cdot \text{ft}^2)$ de una mezcla de cloro y aire que contiene una fracción mol de cloro de 0.503 hasta una fracción mol de 0.0403. Con base en los datos de prueba descritos por Sherwood y Pigford (*Absorption and Extraction*, McGraw-Hill, New York, 1952, p. 121), el valor de $k_{G,a} y_{BM}$ a una velocidad del gas igual a la del fondo del empaque es $0.1175 \text{ kmol/(s} \cdot \text{m}^2)$ o $26.4 \text{ lb} \cdot \text{mol/(h} \cdot \text{ft}^2)$. Se supone que la contrapresión de equilibrio y_i es despreciable.

Solución Al suponer que el coeficiente de transferencia de masa varía a la potencia 0.8 de la velocidad de masa local del gas, se puede obtener la siguiente relación:

$$K_{G,a} = k_{G,a} y_{BM} = 0.1175 \left[\frac{71y + 29(1-y)}{71y_1 + 29(1-y_1)} \left(\frac{1-y}{1-y_1} \right) \right]^{0.8}$$

donde 71 y 29 son los pesos moleculares del cloro y el aire, respectivamente. Al observar que la velocidad de flujo del gas inerte (aire) está dada por $G_M(1-y) = 5.34 \times 10^{-3} \text{ kmol/(s} \cdot \text{m}^2)$, o $3.94 \text{ lb} \cdot \text{mol/(h} \cdot \text{ft}^2)$ e introducir estas expresiones en la integral, se obtiene

$$h_T = 1.82 \int_{0.0403}^{0.503} \left[\frac{1-y}{29+42y} \right]^{0.8} \frac{dy}{(1-y)^2 \ln[1/(1-y)]}$$

Esta integral definida se puede evaluar numéricamente mediante el empleo de la regla de Simpson, para obtener una $h_T = 0.305 \text{ m (1 ft)}$.

Empleo de la curva de operación Con frecuencia, no es posible suponer que $y_i = 0$ como en el ejemplo 3, debido a la resistencia a la

difusión en la fase líquida. Cuando no es posible complementar esta presentación, la línea o curva corriente hacia y de la figura 14-7, el balance dado las siguientes rela

G_M'

donde L_M' = velocidad G_M' = velocidad de mas velocidades superficial torre.

La ecuación (14-78) ción y su integral en la para la curva de operat

$$G_M' \left[\frac{y}{1-y} - \frac{y_1}{1-y_1} \right]$$

Para soluciones dilu queñas, los flujos mol constante y la ecuación

G_M'

Esta ecuación proporc vas de las corrientes d condiciones en las qu diante una línea recta.

En la figura 14-8 se y de equilibrio $y_i = F$ a recuperación del disol nes de la interfase (qu nocce y en función de encontrar en el punto diante la ecuación (14 ecuación (14-75).

Cálculo de las uni ecuaciones descritas d que requerido para un coeficiente local de tra te proporcional a la pri entonces, la altura de se define como $H_G = C$ 76). Por medio de con que la altura de la uni

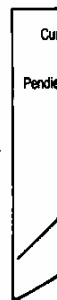


FIG. 14-8 Relaciones bedor empacado; cálculo

ión de los diagramas
s o los impresos de la
as o, incluso, errores
diagramas de diseño

(14-74)

locidad en la fase ga-
se obtiene,

(14-75)

uación (14-75) en el

(14-76)

$H_{G,av} N_G$

-75) es más compleja
eficiente de transfe-
de ser el caso cuando
is varía a medida que
utilizar en la ecuación
uido x_1 y de la temper-
utilizar las líneas de
mente.

uación (14-75) para el
ca acuosa. Para este
presión parcial de la
iosa, es cero debido a
disolverse. Obsérvese

para reducir la concen-
) de una mezcla de cloro
asta una fracción mol de
herwood y Pigford (Ab-
152, p. 121), el valor de
del empaque es 0.1175
atrapamiento de equilibrio

ncia de masa varía a la
de obtener la siguiente

$\left(\frac{1-y_1}{1-y_2} \right)^{0.8}$
bre, respectivamente. Al
está dada por $G_M' = G_M (1$
e introducir estas expre-

$\frac{dy}{\ln [1/(1-y)]}$

mediante el empleo de la

encia, no es posible
a la resistencia a la

difusión en la fase líquida o a la acumulación de soluto en la corriente de líquido. Cuando no se puede despreciar la contrapresión, es necesario complementar estas ecuaciones con un balance de materia, que representa la línea o curva de operación. En vista de los flujos a contracorriente hacia y de la sección diferencial de empaque, mostrada en la figura 14-7, el balance de materia a régimen permanente da por resultado las siguientes relaciones equivalentes

$$d(G_M y) = d(L_M x) \quad (14-77)$$

$$G_M' \frac{dy}{(1-y)^2} = L_M' \frac{dx}{(1-x)^2} \quad (14-78)$$

donde L_M' = velocidad de masa molar del componente líquido inerte y G_M' = velocidad de masa molar del gas inerte. L_M , L_M' , G_M y G_M' son las velocidades superficiales basadas en la sección transversal total de la torre.

La ecuación (14-78) es la ecuación diferencial de la curva de operación y su integral en la porción superior del empaque es la ecuación para la curva de operación

$$G_M' \left[\frac{y}{1-y} - \frac{y_2}{1-y_2} \right] = L_M' \left[\frac{x}{1-x} - \frac{x_2}{1-x_2} \right] \quad (14-79)$$

Para soluciones diluidas en que las fracciones mol de x y y son pequeñas, los flujos molares totales G_M y L_M estarán muy cercanos a una constante y la ecuación de la curva de operación es

$$G_M(y - y_2) = L_M(x - x_2) \quad (14-80)$$

Esta ecuación proporciona la relación entre las composiciones masivas de las corrientes de gas y líquido en cada nivel de la torre, para las condiciones en las que la curva de operación se puede aproximar mediante una línea recta.

En la figura 14-8 se muestra la relación entre las curvas de operación y de equilibrio $y_i = F(x_i)$, para un ejemplo característico que incluye la recuperación del disolvente, donde y_1 y x_1 representan las composiciones de la interfase (que se suponen en equilibrio). Una vez que se conoce en función de x a lo largo de la curva de operación, y_i se puede encontrar en los puntos correspondientes en la curva de equilibrio mediante la ecuación (14-5). Después puede evaluarse la integral de la ecuación (14-75).

Cálculo de las unidades de transferencia Para el caso general, las ecuaciones descritas deben emplearse para calcular la altura de empaque requerido para una separación determinada. Sin embargo, si el coeficiente local de transferencia de masa $k_G a y_{BM}$ es aproximadamente proporcional a la primera potencia de la velocidad local del gas, G_M , entonces, la altura de una unidad de transferencia para la fase gaseosa se define como $H_G = G_M / k_G a y_{BM}$, y será constante en la ecuación (14-76). Por medio de consideraciones similares se llega a la suposición de que la altura de la unidad total de transferencia de masa en la fase ga-

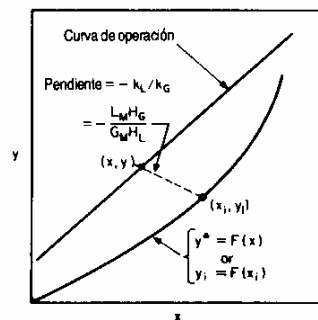


FIG. 14-8 Relaciones entre las curvas de equilibrio y operación en un absorbente empacado; cálculo de las composiciones en la interfase.

seosa H_{OG} se puede tomar como constante. Por consiguiente, la altura de empaque requerido se puede calcular de acuerdo con la relación

$$h_T = H_G N_G = H_{OG} N_{OG} \quad (14-81)$$

donde N_G = número de unidades de transferencia en la fase gaseosa, N_{OG} = número total de unidades de transferencia en la fase gaseosa. Cuando los valores de H_G y H_{OG} no son constantes, puede ser válido el empleo de los valores promedio entre la parte superior y el fondo de la torre, junto con la relación

$$h_T = H_{G,av} N_G = H_{OG,av} N_{OG} \quad (14-82)$$

En estas ecuaciones, los términos N_G y N_{OG} están definidos por

$$N_G = \int_{y_2}^{y_1} \frac{y_{BM} dy}{(1-y)(y-y_1)} \quad (14-83)$$

y por

$$N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{y_{BM} dy}{(1-y)(y-y^*)} \quad (14-84)$$

respectivamente.

En la práctica, la ecuación (14-84) es más útil porque sólo requiere datos experimentales reales de H_{OG} o valores estimados, mediante la combinación de las mediciones de H_G y H_L por medio de la ecuación (14-30). Las correlaciones para calcular H_G , H_L y H_{OG} en sistemas no reactivos se presentan en la sección 18.

En ocasiones, los cambios en la velocidad de flujo de gas y en la fracción mol del gas inerte son tan pequeños que la inclusión de términos como $(1-y)$ y y_{BM} puede despreciarse, o al menos incluirse de manera aproximada. Esto da por resultado los procedimientos simplificados que se describen posteriormente.

Una de dichas simplificaciones fue sugerida por Wiegand [Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 36, 679 (1940)], quien señaló que la media logarítmica de la fracción mol del gas inerte y_{BM}^* (o y_{BM}) es, a menudo, casi igual a su media aritmética. Por consiguiente, la sustitución de esta relación

$$\frac{y_{BM}^*}{(1-y)} = \frac{(1-y^*) + (1-y)}{2(1-y)} = \frac{y-y^*}{2(1-y)} + 1 \quad (14-85)$$

en las ecuaciones presentadas antes da por resultado las formas simplificadas

$$N_G = \frac{1}{2} \ln \frac{1-y_2}{1-y_1} + \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y-y_1} \quad (14-86)$$

$$N_{OG} = \frac{1}{2} \ln \frac{1-y_2}{1-y_1} + \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y-y^*} \quad (14-87)$$

El segundo término (la integral) representa el número de unidades de transferencia a dilución infinita del gas. Con frecuencia, el primer término, con sólo unas pequeñas correcciones, proporciona el efecto del nivel finito de la concentración del gas.

El procedimiento para aplicar las ecuaciones (14-86) y (14-87) tiene dos pasos: 1) la evaluación de las integrales, y 2) la suma de las correcciones que corresponden al primer término (logarítmico). El análisis que se presenta a continuación trata exclusivamente con la evaluación de los términos de la integral (primer paso).

El caso más simple posible se presenta cuando 1) tanto la línea de equilibrio como la de operación son rectas (es decir, existen soluciones diluidas), 2) la ley de Henry es válida $y^* = x$ ($y_1/x_1 = m$), y 3) cuando los efectos de absorción de calor son despreciables. En estas condiciones, el término de la integral en la ecuación (14-87) se puede calcular por medio de la ecuación de Colburn [Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 35, 211 (1939)]:

$$N_{OG} = \frac{1}{1 - (mG_M/L_M)} \ln \left[\left(1 - \frac{mG_M}{L_M} \right) \left(\frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} \right) + \frac{mG_M}{L_M} \right] \quad (14-88)$$

En la figura 14-9 aparece una gráfica de la ecuación (14-88) en la cual el valor de N_{OG} se puede leer directamente, en función de mG_M/L_M y de la razón de concentraciones. Esta gráfica y la ecuación (14-88) son equivalentes al empleo de la media logarítmica de las fuerzas de impulso terminales, pero son más convenientes porque no es necesario calcular la concentración de salida del licor x_1 .

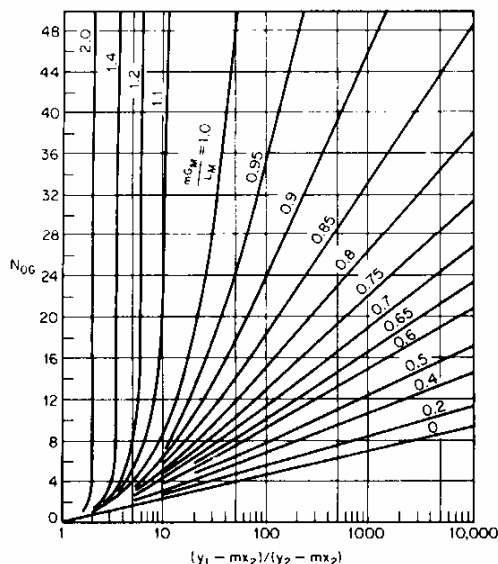


FIG. 14-9 Número de unidades totales de transferencia de masa en la fase gaseosa en una torre de absorción empacada, para un valor constante mG_M/L_M ; solución a la ecuación (14-88). (Fuente: Sherwood y Pigford) *Absorption and Extraction*, (McGraw-Hill, New York, 1952.)

En muchos casos prácticos, que incluyen un lavado casi completo del gas, se puede obtener un resultado aproximado con base en las ecuaciones presentadas antes, incluso cuando se trate de soluciones concentradas o cuando están presentes los efectos del calor de absorción. En dichos casos, las fuerzas de impulso en la parte superior de la torre son mucho más pequeñas que las del fondo, y el valor de mG_M/L_M debe ser la razón de las pendientes de la línea de equilibrio m y la línea de operación L_M/G_M , en el intervalo de baja concentración, cerca de la parte superior de la columna.

Otro método consiste en dividir en forma arbitraria la torre en una sección pobre (cerca de la parte superior) donde son válidos los métodos aproximados y tratar la sección rica en forma separada. Si los efectos del calor en la sección rica son apreciables, se debe considerar la instalación de unidades de enfriamiento cerca del fondo de la torre. En cualquier caso, el diagrama de diseño que muestran las líneas de operación y equilibrio debe prepararse para verificar la aplicabilidad de un método aproximado. En la figura 14-11 presentada en el ejemplo 7 aparece uno de dichos diagramas para una torre de absorción adiabática.

Ecuaciones de separación La separación o desorción incluye la eliminación de un componente volátil de una corriente líquida, por contacto con una corriente de gas inerte, como, por ejemplo, nitrógeno o vapor. En este caso, el cambio en la concentración de la corriente líquida es de vital importancia y es más conveniente formular la ecuación de velocidad, análoga a la ecuación (14-75), en términos de la composición del líquido x . Esto lleva a las siguientes ecuaciones, que definen los números de unidades de transferencia y sus alturas con base en la resistencia de la fase líquida:

$$h_T = H_L \int_{x_2}^{x_1} \frac{x_{BM} dx}{(1-x)(x_1-x)} = H_L N_L \quad (14-89)$$

$$h_T = H_{OL} \int_{x_2}^{x_1} \frac{x_{BM}^* dx}{(1-x)(x^*-x)} = H_{OL} N_{OL} \quad (14-90)$$

donde, como antes, los subíndices 1 y 2 se refieren al fondo y a la parte superior de la torre, respectivamente (véase la Fig. 14-7).

En los casos en que no se puede suponer que H_L y H_{OL} son constantes, estos términos deben incorporarse dentro de las integrales de las ecuaciones (14-89) y (14-90) y las integrales deben evaluarse en forma gráfica o numérica (utilizando, p. ej., la regla de Simpson). En el caso normal, que incluye la separación sin reacción química, la resistencia de la fase líquida es el factor dominante, y ello hace preferible el empleo de la ecuación (14-90) junto con la relación $H_L = H_{OL}$.

Las aproximaciones de Wiegand de las integrales anteriores, en las que las medias aritméticas se sustituyen por las medias logarítmicas x_{BM} y x_{BM}^* son

$$N_L = \frac{1}{2} \ln \frac{1-x_1}{1-x_2} + \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x-x_1} \quad (14-91)$$

$$N_{OL} = \frac{1}{2} \ln \frac{1-x_1}{1-x_2} + \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x-x^*} \quad (14-92)$$

En estas ecuaciones, el primer término es una corrección para las concentraciones finitas en la fase líquida y el término de la integral representa el número de unidades de transferencia requeridas para las soluciones diluidas. En la práctica, sería muy poco común encontrar un ejemplo en que el primer término (logarítmico) tenga algún significado en el diseño de un separador.

Para soluciones diluidas en las que tanto la línea de operación como la de equilibrio son rectas y se pueden despreciar los efectos del calor, el término de la integral en la ecuación (14-92) es

$$N_{OL} = \frac{1}{(1-L_M/mG_M)} \ln \left[\left(1 - \frac{L_M}{mG_M} \right) \left(\frac{x_2 - y_1/m}{x_1 - y_1/m} \right) + \frac{L_M}{mG_M} \right] \quad (14-93)$$

Esta ecuación es idéntica en la forma a la ecuación (14-88). Por consiguiente, la figura 14-9 puede aplicarse si la razón de concentración $(x_2 - y_1/m)/(x_1 - y_1/m)$ se sustituye por la abscisa y si el parámetro de las curvas se identifica como L_M/mG_M .

Empleo de los datos de HTU y $K_G a$ Para estimar el diámetro de un absorbedor comercial de gas es deseable tener datos de los coeficientes globales de transferencia de masa del sistema en las condiciones deseadas de temperatura, presión, concentración del soluto y velocidades del fluido. Estos datos deben obtenerse en un equipo de planta piloto. Para evitar efectos anormales de la pared, el diámetro de la torre debe ser al menos 8 a 10 veces el diámetro del empaque.

Cientos de investigaciones experimentales sobre el empleo de torres empacadas para absorción y desorción, ambas con y sin reacción química, han sido reportadas en la literatura. La mayor parte de estas investigaciones fueron realizadas a temperatura ambiente y a una presión cercana a 100 kPa (1 atm), y se utilizaron torres empacadas de diámetro muy pequeño. Debe tenerse mucho cuidado al intentar aplicar dichos datos al diseño del equipo comercial a gran escala.

Cuando no se dispone de datos globales de HTU o $K_G a$ para los sistemas que incluyen absorción puramente física, los valores de resistencias individuales H_G y H_L se pueden obtener de las correlaciones dadas en la sección 18 y, después, estos valores se pueden combinar con las ecuaciones (14-30) y (14-31) para obtener los valores de H_{OG} y H_{OL} . Sin embargo, este procedimiento no es válido cuando la velocidad de absorción está limitada por una reacción química.

Cuando la absorción o desorción ocurre simultáneamente con la reacción química, el empleo de los datos de la prueba experimental con base en una unidad prototipo es particularmente importante ya que los métodos de cálculo no están bien desarrollados para estos casos. En años recientes, P. V. Danckwerts, M. M. Sharma, J. C. Charpentier y

otros han estimulado a los datos en equipo a escala los absorbedores industriales. Este trabajo se adiciona con reacción química.

Efectos globales de la interfase En la sección 18 se presentan los datos del gas y del líquido y la transferencia de masa k tipos más comunes de revisión cualitativa de los tipos L y G sobre el sistema de absorción den desviarse significa.

1. **Área de la interfase:** de la interfase a tiende a ser menor que la del líquido L , pero no se ve la influencia de hasta cinco veces en la velocidad (la velocidad) duplica aproximadamente la velocidad de masa.

2. **Coefficiente k_G :** E gasosa no depende de la velocidad L , por debajo de la velocidad crítica, afectada por la velocidad proporcional a la potencia diez veces en G incrementa.

3. **Coefficiente k_L :** E líquida es independiente de la velocidad L , por debajo de la velocidad crítica, afectada por la velocidad diez veces en L incrementa.

4. **Coefficiente k_{Ga} :** la relación aproximada carga de la torre empacada.

Esta relación indica que la influencia de la velocidad del líquido L es insignificante.

5. **Coefficiente k_{La} :** k_{La} es aproximadamente independiente de la velocidad L .

6. **Altura de la unidad H_{OG} :** con la definición de H_{OG} gasosa se obtiene la altura de la unidad H_{OG} que se incrementa al aumentar la velocidad G .

7. **Altura de la unidad H_{OL} :** con la definición de H_{OL} líquida indica que H_{OL} depende en forma apropiada de la velocidad L y punto de carga de la torre.

8. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

9. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

10. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

11. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

12. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

13. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

14. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

15. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

16. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

17. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

18. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

19. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

20. **Alturas totales N_{OG} y N_{OL} :** la combinación de los parámetros H_{OG} y H_{OL} da las alturas totales N_{OG} y N_{OL} .

$$I_L N_L \quad (14-89)$$

$$H_{OL} N_{OL} \quad (14-90)$$

al fondo y a la parte
y H_{OL} son constan-
n evaluarse en forma
Simpson). En el caso
sica, la resistencia
de preferible el em-
 $H_L = H_{OL}$.
les anteriores, en las
medias logarítmicas

$$\frac{x}{x_1} \quad (14-91)$$

$$\frac{x}{x^*} \quad (14-92)$$

rección para las con-
de la integral repre-
queridas para las
co común encontrar
o) tenga algún signi-

a de operación como
los efectos del calor,
y

$$\left(\frac{y_1/m}{y_1/m} \right) + \frac{L_M}{mG_M} \quad (14-93)$$

n (14-88). Por consi-
de concentración (x_2
y si el parámetro de

nar el diámetro de un
os de los coeficientes
las condiciones de-
el soluto y velocidad
equipo de planta pi-
diámetro de la torre
paque.

re el empleo de torres
m y sin reacción quí-
yor parte de estas in-
mbiente y a una pre-
torres empacadas de
dato al intentar apli-
gran escala.
Uo $K_G a$ para los sis-
los valores de resis-
de las correlaciones
se pueden combinar
los valores de H_{OG}
lido cuando la velo-
química.

áneamente con la re-
ba experimental con
importante ya que los
para estos casos. En
J. C. Charpentier y

otros han estimulado desarrollos interesantes basados en el empleo de datos en equipo a escala pequeña, para calcular el comportamiento de los absorbedores industriales, cuando está incluida una reacción química. Este trabajo se analiza posteriormente en la subsección "Absorción con reacción química".

Efectos globales de las velocidades del gas y el líquido En la sección 18 se presentan los datos detallados sobre los efectos de las velocidades del gas y del líquido sobre el área de la interfase a , los coeficientes de transferencia de masa k_G y k_L y los valores de H_G y H_L para algunos de los tipos más comunes de empaques de torres. El siguiente análisis es una revisión cualitativa de las reglas empíricas de los efectos correspondientes a L y G sobre el comportamiento de las torres empacadas para los sistemas con absorción puramente física. Los sistemas específicos pueden desviarse significativamente de estas guías empíricas.

1. **Área de la interfase.** Abajo del punto de carga del empaque, el área de la interfase a tiende a incrementarse al aumentar la velocidad del líquido L , pero no se ve afectada en forma significativa por una variación de hasta cinco veces en la velocidad del gas G . Un incremento de diez veces en la velocidad del líquido (abajo del punto de alimentación) duplica aproximadamente el área disponible para la transferencia de masa.

2. **Coefficiente k_G .** El coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa no depende en forma apreciable de la velocidad de flujo de líquido L por debajo del punto de carga del empaque, pero está muy afectada por la velocidad del gas; el incremento es aproximadamente proporcional a la potencia 0.7 de G . Por consiguiente, un aumento de diez veces en G incrementará k_G en un factor aproximado de 5.

3. **Coefficiente k_L .** El coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida es independiente de la velocidad del gas G y se incrementa aproximadamente con la potencia 0.5 de L . Por consiguiente, un aumento de diez veces en L incrementará k_L en un factor aproximado de 3.

4. **Coefficiente $k_G a$.** Al combinar los puntos 1 y 2 se llega a la siguiente relación aproximada para las condiciones por debajo del punto de carga de la torre empacada:

$$k_G a \propto G^{0.7} L^{0.5}$$

Esta relación indica que $k_G a$ tiende a incrementarse tanto con las velocidades del líquido como del gas y es esta última la que ejerce mayor influencia.

5. **Coefficiente $k_L a$.** La combinación de los puntos 1 y 3 indica que $k_L a$ es aproximadamente proporcional a $L^{0.8}$ y es relativamente independiente de la velocidad del gas G .

6. **Altura de la unidad de transferencia H_G .** Al combinar el punto 4 con la definición de la altura de la unidad de transferencia en la fase gaseosa se obtiene la relación aproximada $H_G \propto (G/L)^{0.3}$, lo cual indica que H_G se incrementa al aumentar la velocidad del gas y disminuye al aumentar la velocidad del líquido.

7. **Altura de la unidad de transferencia H_L .** La combinación del punto 5 con la definición de la altura de la unidad de transferencia en la fase líquida indica que H_L es aproximadamente proporcional a $L^{0.2}$ y no depende en forma apreciable de la velocidad del gas G por debajo del punto de carga de la torre empacada.

8. **Alturas totales de las unidades de transferencia H_{OL} y H_{OG} .** La combinación de los puntos 6 y 7, con la definición de H_{OL} da por resultado la relación aproximada $H_{OL} = b_1 L^{0.2} + b_2 (L/G)^{0.7}$, lo que indica que H_{OL} se incrementa al aumentar la velocidad del líquido y disminuye al incrementarse la velocidad del gas. Una sustitución similar en la definición de H_{OG} produce la relación aproximada $H_{OG} = b_3 (G/L)^{0.3} + b_4 (G/L)^{0.8}$, lo que indica que H_{OG} se incrementa al aumentar la velocidad del gas y disminuye al incrementarse la velocidad del líquido. Las constantes b_1 hasta b_4 de esta ecuación son coeficientes de proporcionalidad que difieren para los diferentes sistemas y tipos de empaque. Las magnitudes relativas de b_1 contra b_2 y b_3 contra b_4 están dictadas por la importancia relativa de las resistencias en la fase líquida y gaseosa en cada sistema individual.

Algunos ejemplos característicos de las correlaciones de HTU Whitney y Vivian [Chem. Eng. Prog., 45, 323 (1949)] estudiaron la

absorción de SO_2 en agua a 21°C , utilizando anillos de Raschig de cerámica con un diámetro de 25 mm (1 in). Un análisis de estos datos se presenta en el libro de Sherwood y Pigford, *Absorption and Extraction* (McGraw-Hill, New York, 1959, p. 294), que da por resultado la siguiente ecuación

$$H_{OL} = 0.37 L^{0.18} + 0.062 L^{0.75} / G^{0.7} \quad (14-94)$$

donde las unidades (usuales en Estados Unidos) de L y G son $\text{lb}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2)$ y H_{OL} está expresada en ft. La ecuación para el cálculo de H_{OL} es

$$H_{OL} = H_L + (L_M / m G_M) H_G \quad (14-95)$$

e indica que el primer término de la ecuación (14-94) es igual a H_L y el segundo término es igual a $(L_M / m G_M) H_G$. Al utilizar el valor dado de $m = dy^* / dx = 32.4$ y los pesos moleculares del agua y el aire (18 y 29, respectivamente), se obtienen las siguientes relaciones para los experimentos SO_2 -agua:

$$H_L = 0.37 L^{0.18} \quad \text{ft}$$

$$H_G = 1.24 G^{0.3} / L^{0.25} \quad \text{ft}$$

Estas ecuaciones son muy similares a las relaciones generalizadas, para los efectos de L y G antes descritos.

Sherwood y Holloway [Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 36, 39 (1940)] estudiaron la desorción del oxígeno, a 25°C , con anillos de cerámica Raschig de 25 mm. La resistencia de la fase líquida para estos experimentos se expresó en la ecuación (sistema usual en Estados Unidos)

$$H_L = 0.13 L^{0.25} \quad \text{ft}$$

Una ecuación que representa los datos para la evaporación adiabática de agua en aire, la absorción de SO_2 en sosa cáustica y la absorción de Cl_2 también en sosa cáustica fue reportada por Sherwood y Pigford (op. cit., p. 285) como sigue:

$$H_G = 1.01 G^{0.31} / L^{0.33} \quad \text{ft}$$

Estas relaciones muestran también una semejanza considerable con las relaciones generalizadas con anterioridad.

Ejemplo 4: Una torre de absorción empacada con anillos de Raschig de 25 mm de diámetro se emplea para recuperar vapores de acetona a partir de una corriente de aire, utilizando agua a 25°C como disolvente. El valor de m a 25°C es 2.09 y las velocidades de diseño del gas y el líquido son $0.935 \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ y $2.14 \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$, respectivamente. El valor de H_{OG} para el sistema se estimará mediante el empleo de los datos para SO_2 -aire y agua de Whitney y Vivian.

Los datos para los coeficientes de difusión de la acetona y el SO_2 en el aire y agua se resumen en la siguiente tabla:

Sistema	$t, ^\circ\text{C}$	$D_{AB}, \text{cm}^2/\text{s}$
Acetona-aire	0	0.109
SO_2 -aire	0	0.122
Acetona- H_2O	20	$(0.9)(10^{-5})$
SO_2 - H_2O	25	$(1.7)(10^{-5})$

No es necesario hacer ajustes por temperatura en el lado del gas, porque los efectos de la temperatura serán los mismos para SO_2 -aire y acetona-aire, pero el coeficiente de difusión en la fase líquida de la acetona debe corregirse para 25°C . Al utilizar la relación de Einstein dada por la ecuación (14-54) y considerando las viscosidades del agua a 20°C y 25°C como 1.0050 cP y 0.8937 cP, respectivamente, se obtiene

$$D_{25^\circ\text{C}} = (0.9)(10^{-5})(298/293)(1.0050/0.8937) = (1.03)(10^{-5}) \text{ cm}^2/\text{s}$$

Los valores de G y L en unidades usuales en Estados Unidos son $(690 \text{ lb})/(\text{h} \cdot \text{ft}^2)$ y $(1578 \text{ lb})/(\text{h} \cdot \text{ft}^2)$, respectivamente (véase la Tabla 14-2). En consecuencia, a 21°C , los valores de H_G y H_L para el sistema SO_2 -aire-agua están dados por

$$H_G = 1.24(690)^{0.3} / (1578)^{0.25} = 1.40 \text{ ft}$$

$$H_L = 0.37(1578)^{0.18} = 1.39 \text{ ft}$$

El valor de H_G será el mismo a 25°C y 21°C , ya que tanto k_G y $k_G a$ como son independientes de la temperatura. La corrección de H_G debida a las diferencias

en los coeficientes de difusión del sistema se obtienen de la proporcionalidad entre H_G y la raíz cuadrada del número de Schmidt:

$$H_G = 1.40(0.122/0.109)^{1/2} = 1.48 \text{ ft}$$

La corrección por temperatura para H_L se calcula utilizando la relación dada en la ecuación (14-56) y los valores de $q = 0.18$ y $\mu_2/\mu_1 = 0.9810$ cP:

$$H_L = 1.39(294/298)^{1/2}(0.998/0.997)^{1/2}(0.8937/0.9810)^{1-0.18} = 1.28 \text{ ft}$$

El valor de H_L debe ajustarse una vez más por las diferencias en los coeficientes de difusión en la fase líquida entre el SO_2 y el agua y la acetona y el agua, a 25°C :

$$H_L = 1.28(1.7 \times 10^{-5}/1.03 \times 10^{-5})^{1/2} = 1.64 \text{ ft}$$

Por último, el valor de H_{OG} para el sistema acetona-aire-agua a 25°C se puede calcular por medio de la ecuación (14-30):

$$H_{OG} = 1.48 + 1.64(2.09/0.935/2.14)(18/29) = 2.41 \text{ ft} = 0.73 \text{ m}$$

Importancia de una buena distribución del líquido Los métodos de diseño analizados ya para calcular la altura de las secciones de una torre empacada suponen invariablemente que el líquido fluye verticalmente hacia abajo a través del empaque a una velocidad uniforme a lo largo de toda la sección transversal de la torre. En la práctica, cuando la relación del diámetro de la torre respecto al del empaque es menor que aproximadamente 10:1, caso que puede ser válido para las unidades de prueba experimental a pequeña escala, existe una tendencia marcada del líquido a desplazarse hacia las paredes de la torre. La distribución deficiente del líquido puede desarrollarse también en torres muy altas, en las cuales la altura del empaque es de más de 3 veces el diámetro de la torre. Por lo tanto, para las torres altas, el empaque puede dividirse en varias secciones con redistribuidores del líquido entre las secciones. Algunos de los empaques para torres de diseño reciente contrarrestan esta tendencia a una mala distribución del líquido dentro del empaque. En la sección 18 se analizan los procedimientos para asegurar una distribución adecuada del líquido en las torres empacadas.

Los efectos de una mala distribución del líquido son más graves, cuando se está cerca del equilibrio, porque (debido a la saturación) las regiones en que existe una deficiencia de flujo de líquido no absorberán el gas en forma eficiente. El desarrollo de una distribución no uniforme de líquido debido a "acanalamiento" o formación de arroyos puede causar la desviación del gas, o a regiones localizadas con una razón muy alta o muy baja de líquido a gas. El efecto total será una reducción en la eficiencia de absorción.

Los efectos de una mala distribución serán menos graves si existe un gran exceso de líquido, porque es menos probable que el líquido en las regiones de flujo deficiente se sature totalmente. Por consiguiente, aunque existen algunos efectos de la distribución del líquido sobre el coeficiente promedio de transferencia de masa, el más importante es el causado por los cambios en la fuerza de impulso promedio debido a una saturación prematura del líquido en algunas partes de la torre.

Efectos de la dispersión axial Por lo general, las torres empacadas están diseñadas con base en la suposición de un flujo tapón de las fases líquida y gaseosa. Esta suposición puede dar potencialmente por resultado un diseño inseguro, porque la dispersión axial o "retromezclado" de las fases gaseosa y/o líquida dentro de la torre reduce la fuerza de impulso promedio para la transferencia de masa. Por ejemplo, una G muy baja y una L elevada pueden llevar al "bombeo" del gas de la parte superior al fondo y, en consecuencia, anular los beneficios de una operación a contracorriente. Por otra parte, a relaciones muy altas de G/L preocupa la posibilidad del retromezclado de la fase líquida, creado por un arrastre local hacia arriba del líquido por el gas.

Los efectos de la dispersión axial son menos graves cuando se requiere un grado muy elevado de eliminación del soluto, caso en que puede presentarse una L elevada y una G baja. Si se sospecha que este tipo de retromezclado puede ser un problema, debe considerarse el empleo de una torre de platos en vez de una empacada.

Los efectos del retromezclado en los reactores gas-líquido, que incluyen las torres empacadas, fueron revisados por Shah, Stiegel y Sharma [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **24**, 369 (1978)]. Un problema de diseño que muestra los efectos perjudiciales de la dispersión axial se presenta en el libro *Mass Transfer* de Sherwood, Pigford y Wilke (McGraw-Hill, New York, 1975, p. 615).

Empleo de los datos de la HETP para el diseño del absorbedor Los métodos de diseño para destilación (véase la Sec. 13) incluyen por lo general la determinación del número de etapas o platos teóricos de equilibrio N . Por lo tanto, cuando se utilizan torres empacadas para destilación es común dar la eficiencia del empaque de la torre en términos de la altura de empaque equivalente a un plato teórico (HETP).

La HETP de una sección de torre empacada, válida para destilación o los sistemas de separación y absorción de gas diluido en los que se puede suponer un sobreflujo molar constante y la ausencia de reacciones químicas, está relacionada con la altura de una unidad total de transferencia de masa en la fase gaseosa H_{OG} por la ecuación

$$\text{HETP} = H_{OG} \frac{\ln(mG_M/L_M)}{(mG_M/L_M - 1)} \quad (14-96)$$

Para los sistemas de absorción de gas en los cuales el gas de entrada está concentrado, la ecuación correcta es

$$\text{HETP} = \left(\frac{y_{BM}^*}{1 - y_{BM}^*} \right) H_{OG} \frac{\ln(mG_M/L_M)}{mG_M/L_M - 1} \quad (14-97)$$

donde el término de corrección $y_{BM}^*/(1 - y_{BM}^*)$ está promediado en cada plato teórico individual. Las composiciones de equilibrio que corresponden a cada plato teórico se pueden calcular por medio de los métodos descritos en la subsección "Diseño de una torre de platos". Estas composiciones se utilizan, junto con los valores locales de las velocidades de flujo de líquido y gas y la pendiente de equilibrio m , para obtener los valores de H_G , H_L y H_{OG} que corresponden a las condiciones de cada etapa teórica y después, los valores locales de la HETP se calculan por medio de la ecuación (14-97). La altura total del empaque requerido para la separación es la suma de las HETPs individuales, calculadas para cada etapa teórica.

Para el diseño de las torres de absorción o separación de gas en las que está incluida la absorción o desorción puramente física (es decir, cuando no hay reacción química), los valores de la HETP que se presentan a continuación se pueden utilizar como una guía aproximada para los estudios preliminares:

Diámetro nominal del empaque, mm (in.)	Intervalo de la HETP, m
25 (1)	0.4-0.5
38 (1 1/2)	0.5-0.7
50 (2)	0.7-0.9
75 (3)	0.9-1.0

Un análisis detallado de la HETP se presenta en la sección 18.

en la distribución del líquido, cuando todos En la destilación, la alimentación por evaporadores, y la separación de la columna.

En la absorción de volátil (absorción) o neral no se requiere algunas consideraciones para las torres de plato se pueden utilizar cu ción.

Procedimiento de mas de diseño (diagnóstico y equilibrio) incluye la distribución inerte. El número de gurosa, siempre y cuando equilibrio sean las co lido aun cuando esté y un disolvente inerte

En la figura 14-10 tres platos teóricos. operación está arriba no es así. En la separación abajo de la de equili

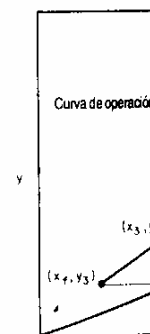


FIG. 14-10 Método de platos teóricos para una composición de salida y_2 .

En la figura 14-10 que se inicia en la línea de alimentación de salida por la parte superior de las composiciones de dise x_1, y_1 , que representa soluto y_2 de un lico **Método algebraico** de operación y equi despreciables, Soud desarrollaron la siguie

$$(y_1 - y_2)/(y_1$$

donde N = número el gas de alimentaci $y_2^* = m x_2$ = fracción de entrada (cero par L/MG_M .

DISEÑO DE UNA TORRE DE PLATOS

El diseño de una torre de platos para las operaciones de absorción o separación de gas incluye muchos de los mismos principios utilizados en los cálculos de destilación, como, por ejemplo, la determinación del

número de platos teóricos necesarios para lograr un cambio específico de composición (véase la Sec. 13). La destilación difiere de la absorción de gas porque incluye la separación de los componentes, basada

aves cuando se resuelve, caso en que se sospecha que este considerarse el empaque líquido, que incluye a Shah, Stiegel y Pigford y Wilke

del absorbedor (ec. 13) incluyen por los platos teóricos de res empacadas para se de la torre en término teórico (HETP). lida para destilación diluido en los que se ausencia de reacción una unidad total de la ecuación

$$(14-96)$$

el gas de entrada

$$\frac{L_M}{-1} \quad (14-97)$$

promediado en cada equilibrio que corresponde de los métodos de platos". Estas locales de las velocidades de equilibrio m , para nden a las condiciones de la HETP se ra total del empaque HETPs individuales,

ración de gas en las ente física (es decir, la HETP que se prena guía aproximada

la HETP, m

0.5

0.7

0.9

1.0

la sección 18.

n cambio específico difiere de la absorción componentes, basada

en la distribución de las diferentes sustancias entre las fases gaseosa y líquida, cuando todos los componentes están presentes en ambas fases. En la destilación, la nueva fase se genera de la mezcla original de alimentación por evaporación y condensación de los componentes volátiles, y la separación se logra al introducir reflujo en la parte superior de la columna.

En la absorción de gas, la nueva fase consta del disolvente inerte no volátil (absorción) o el gas inerte no soluble (separación) y por lo general no se requiere reflujo. En los siguientes párrafos se analizan algunas consideraciones peculiares de los cálculos de absorción de gas para las torres de platos y algunos métodos aproximados de diseño, que se pueden utilizar cuando son válidas las suposiciones de simplificación.

Procedimiento de diseño gráfico La construcción de los diagramas de diseño (diagramas xy en los que se muestran las curvas de operación y equilibrio) deben ser parte integral de cualquier diseño que incluya la distribución de un solo soluto entre un disolvente y un gas inerte. El número de platos teóricos se puede escalar en forma rigurosa, siempre y cuando las curvaturas de las líneas de operación y de equilibrio sean las correctas en el diagrama. Este procedimiento es válido aun cuando esté presente un gas insoluble inerte en la fase gaseosa y un disolvente inerte no volátil esté presente en la fase líquida.

En la figura 14-10 se muestra el método gráfico para un sistema de tres platos teóricos. Obsérvese que en la absorción de gas la curva de operación está arriba de la de equilibrio, en tanto que en la destilación no es así. En la separación de gas la curva de operación se encuentra abajo de la de equilibrio.

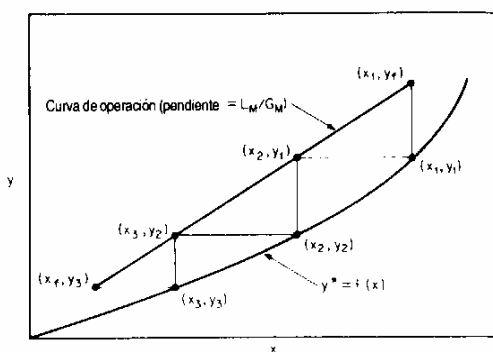


FIG. 14-10 Método gráfico para una torre de absorción de gas con tres platos teóricos, para una composición del licor de entrada xy y una composición del gas de salida y_f .

En la figura 14-10 se observa el procedimiento de escalonamiento, que se inicia en la línea de operación. El punto inicial x_f, y_f representa las composiciones del licor de entrada pobre y de lavado y del gas que sale por la parte superior de la torre, determinadas a partir de las especificaciones de diseño. Después de tres escalones se llega al punto x_1, y_1 , que representa las composiciones del gas de alimentación rico en soluto y_1 y de un licor rico en soluto, que sale por el fondo de la torre x_1 .

Método algebraico para gases diluidos Al suponer que las curvas de operación y equilibrio son rectas y que los efectos del calor son despreciables, Souders y Brown [Ind. Eng. Chem., 24, 519 (1932)] desarrollaron la siguiente ecuación:

$$(y_1 - y_2)/(y_1 - y_2^*) = (A^{N+1} - A)/(A^{N+1} - 1) \quad (14-98)$$

donde N = número de platos teóricos; y_1 = fracción mol del soluto en el gas de alimentación; y_2 = fracción mol del soluto en el gas de salida; $y_2^* = mx_2$ = fracción mol del soluto en equilibrio con el licor disolvente de entrada (cero para el disolvente puro) y A = factor de absorción = L_M/mG_M .

Cuando $A = 1$, la ecuación (14-98) es indeterminada y, para este caso, la solución está dada por

$$(y_1 - y_2)/(y_1 - y_2^*) = N/(N + 1) \quad (14-99)$$

A pesar de que la ecuación (14-98) es conveniente para el cálculo de la composición del gas de salida en función del número de etapas teóricas, una ecuación opcional obtenida por Colburn [Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 35, 211 (1939)] es más útil cuando se desconoce el número de platos teóricos:

$$N = \frac{\ln [(1 - A^{-1})(y_1 - y_2^*)/(y_2 - y_2^*) + A^{-1}]}{\ln(A)} \quad (14-100)$$

Los resultados numéricos obtenidos al utilizar las ecuaciones (14-98) o (14-100) son idénticos. Por consiguiente, las dos ecuaciones se pueden utilizar en forma intercambiable, según sea necesario.

La comparación de las ecuaciones (14-100) y (14-88) demuestra que

$$N_{OG}/N = \ln(A)/(1 - A^{-1}) \quad (14-101)$$

que revela la relación íntima que existe entre las etapas teóricas en una torre de platos y las unidades de transferencia en una columna empacada. Las ecuaciones (14-88) y (14-100) están relacionadas con otra, por medio de la relación

$$h_T = H_{OG}N_{OG} = (\text{HETP})N \quad (14-102)$$

Método algebraico para gases concentrados Cuando la alimentación del gas está concentrada, el factor de absorción, que se define como $A = L_M/KG_M$ donde $K = y^*/x$, puede variar en toda la torre, debido a los cambios en los valores de la K de equilibrio, por incrementos en la temperatura. Una solución aproximada de este problema se puede obtener por sustitución de los factores "eficaces" de absorción A_e y A'_e , obtenidos por Edmister [Ind. Eng. Chem., 35, 837 (1943)] en la ecuación

$$\frac{y_1 - y_2}{y_1} = \left[1 - \frac{1}{A'_e} \frac{(L_M x_2)}{G_M y_1} \right] \frac{A_e^{N+1} - A_e}{A_e^{N+1} - 1} \quad (14-103)$$

donde los subíndices 1 y 2 se refieren al fondo y a la parte superior de la torre, respectivamente, y el factor de absorción se define por las ecuaciones

$$A_e = \sqrt{A_1(A_2 + 1) + 0.25} - 0.5 \quad (14-104)$$

$$A'_e = A_e(A_2 + 1)/(A_1 + 1) \quad (14-105)$$

Este procedimiento se ha aplicado, por ejemplo, a la absorción de C_5 y vapores de hidrocarburos más ligeros en aceite pobre.

Ecuaciones de separación Cuando la alimentación es de líquido diluido y las curvas de operación y equilibrio son rectas, las ecuaciones de separación son similares a las ecuaciones (14-98) y (14-100) y son:

$$(x_2 - x_1)/(x_2 - x_1^*) = (S^{N+1} - S)/(S^{N+1} - 1) \quad (14-106)$$

donde $x_1^* = y_1/m$; $S = mG_M/L_M = A^{-1}$; y

$$N = \frac{\ln [(1 - A)(x_2 - x_1^*)/(x_1 - x_1^*) + A]}{\ln(S)} \quad (14-107)$$

Para los sistemas en los que las concentraciones son grandes y el factor de absorción S puede variar a lo largo de la torre, se aplican las siguientes ecuaciones de Edmister [Ind. Eng. Chem., 35, 837, (1943)]

$$\frac{x_2 - x_1}{x_2} = \left[1 - \frac{1}{S'} \frac{(G_M y_1)}{L_M x_2} \right] \frac{S_e^{N+1} - S_e}{S_e^{N+1} - 1} \quad (14-108)$$

donde

$$S_e = \sqrt{S_2(S_1 + 1) + 0.25} - 0.5 \quad (14-109)$$

$$S' = S_e(S_1 + 1)/(S_2 + 1) \quad (14-110)$$

Temperatura de
disolvente tiene pe
perfiles de tempera

Schmidt en la fase líquida dependen mucho de la eficiencia de transferencia básicamente con la temperatura, como una dependencia del tipo de la ecuación (14-1) total a la transferencia está relacionada con la eficiencia de los platos del disolvente líquido por O'Connell.

La correlación de O'Connell en la sección 18.1 da las eficiencias de platos de los datos de la torre que sea lo suficiente para el diseño de la torre comercial real.

El coeficiente de transferencia requerido para la fase líquida es 0.573% en la parte superior de la torre por los fondos del plato y la presión de diseño. La viscosidad de $K = y/x$ para estas

se observan que el medio de bandejas teóricas, de

16.8

se $p_L / K_M \mu_L$, donde p_L es la presión del líquido, cP; M es el peso molecular

0.337

bandejas (véase la Sec. 18.1) y se estima en 30%. Por 6.8/0.3 = 56 bandejas.

McGraw-Hill, New York, con los efectos de la temperatura y la presión de la fase líquida y la eficiencia de los platos de la torre. Se puede experimentar con una condición en la que el disolvente se evapore cerca del fondo de la torre y se condense cerca de la parte superior. En estas condiciones se puede desarrollar un punto de estrangulación en el que las curvas de operación y equilibrio se aproximen entre sí en un punto dentro de la torre.

En los casos en que la absorción de gas en la fase líquida es controlada por la difusión, la absorción de gas en la fase líquida es controlada por la difusión. La absorción de gas en la fase líquida es controlada por la difusión. La absorción de gas en la fase líquida es controlada por la difusión.

Uno de los análisis más completos de los problemas que surgen en la absorción de gas con grandes efectos del calor han sido presentados por Coggon y Bourne [*Trans. Inst. Chem. Eng.*, 47, 196, T160 (1969)], por Bourne, von Stockar y Coggon [*Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 13, 115, 124 (1974)] y también por von Stockar y Wilke [*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 16, 89 (1977)]. En las dos primeras referencias se analizan los absorbedores de platos e incluyen estudios experimentales interesantes sobre la absorción de amoníaco en agua. En la tercera referencia se analiza el diseño de los absorbedores de gas en torres empacadas e incluye un método abreviado de diseño, basado en una correlación semiteórica de los resultados de los cálculos rigurosos. Todos estos autores demuestran claramente tanto teórica como experimentalmente que, cuando el disolvente es volátil la temperatura dentro del absorbedor puede llegar a un máximo. Dichos autores observan que el menos costoso de los disolventes, el agua, puede mostrar un comportamiento poco común de "punto de sobrecalentamiento".

Desde el punto de vista del diseñador existen varios métodos a considerar al tratar con los efectos del calor, que dependen de los requerimientos del trabajo que se realiza. Por ejemplo, se puede 1) agregar superficie interna o externa de transferencia de calor, para eliminar el calor del absorbedor; 2) tratar al proceso como si fuera isotérmico, al suponer en forma arbitraria que la temperatura de la fase líquida es la misma en todos los puntos, y agregar después un factor de seguridad; 3) utilizar el modelo adiabático clásico, en el que se supone que el calor de disolución sólo se manifiesta como un calor sensible en la fase líquida y que la evaporación del disolvente es despreciable; 4) el uso de métodos abreviados semiteóricos obtenidos de los cálculos rigurosos, y 5) el empleo de procedimientos rigurosos de diseño, que requieren el empleo de un computador digital a gran escala.

Para un trabajo preliminar, los métodos más sencillos pueden ser adecuados, mas para los diseños finales se debe considerar seriamente el empleo de un método más riguroso.

Efectos de las variables de operación Las condiciones que pueden dar lugar a un incremento significativo de los efectos del calor son 1) un calor apreciable de disolución, y 2) la absorción de grandes cantidades de soluto en la fase líquida. La segunda de estas condiciones puede presentarse cuando la concentración de soluto en el gas de entrada es muy grande, cuando la velocidad de flujo de líquido es relativamente baja (L/M pequeña), cuando la solubilidad del soluto en la fase líquida es elevada y/o cuando la presión de operación es alta.

Cuando el soluto se absorbe rápidamente, la velocidad de liberación de calor suele ser más grande cerca del fondo de la torre. Esto hace que la línea de equilibrio se curve hacia arriba, cerca del extremo rico en soluto, aunque puede permanecer relativamente recta cerca del extremo pobre, que corresponde a la temperatura del disolvente pobre.

Si el gas rico en soluto que entra por el fondo de una torre de absorción está frío, la fase líquida se enfría por la transferencia de calor sensible al gas. Un efecto de enfriamiento mayor puede ocurrir cuando el disolvente es volátil y el gas enriquecido de entrada no está saturado con respecto al disolvente. Se puede experimentar con una condición en la que el disolvente se evapore cerca del fondo de la torre y se condense cerca de la parte superior. En estas condiciones se puede desarrollar un punto de estrangulación en el que las curvas de operación y equilibrio se aproximen entre sí en un punto dentro de la torre.

En las referencias citadas antes, los autores analizan la influencia de las variables de operación sobre el comportamiento de una torre de platos, cuando existen efectos apreciables del calor. Algunas observaciones generales son las siguientes:

Presión de operación El incremento de la presión puede incrementar considerablemente la eficiencia de separación. Los cálculos que incluyen la absorción de metanol con aire saturado de agua demuestran que al duplicar el valor de la presión se duplica la concentración del metanol que se puede tolerar en el gas de alimentación, mientras se logra una especificación de concentración preestablecida en el gas de salida.

Temperatura del disolvente fresco La temperatura de entrada del disolvente tiene poca influencia en el grado de absorción o sobre los perfiles de temperatura interna en el absorbedor, cuando los efectos del

calor se deben principalmente al calor de disolución o de evaporación del disolvente. En estos casos, el perfil de temperatura en la fase líquida está determinado exclusivamente por los efectos de calor internos.

Temperatura y humedad del gas enriquecido El enfriamiento y, en consecuencia, la deshumidificación, producidos por el gas de alimentación en una torre de absorción pueden ser muy útiles. Una humedad elevada (o saturación relativa con el disolvente) limita la capacidad de la fase gaseosa para tomar el calor latente y, por consiguiente, es desfavorable en la absorción. Por lo tanto, la deshumidificación del gas de entrada antes de introducirlo a la torre es un factor a considerar en los absorbedores con efectos grandes de calor.

Razón líquido-gas La razón L/G puede tener un efecto significativo sobre el desarrollo de los perfiles de temperatura en los absorbedores de gas. Razones L/G elevadas dan por resultado perfiles de temperatura desarrollados con menos fuerza, debido a la alta capacidad calorífica de la fase líquida. A medida que se incrementa L/G , la curva de operación se aleja de la línea de equilibrio y existe tendencia a la absorción de más soluto en cada etapa. Sin embargo, existe un efecto de compensación, ya que se libera más calor por etapa. Las temperaturas de los platos tienden a incrementarse, lo que causa un cambio hacia arriba de la línea de equilibrio.

A medida que L/G disminuye, la concentración del soluto tiende a incrementarse en las partes superiores del absorbedor y el punto de temperatura máxima se desplaza hacia arriba dentro de la torre hasta que, por último, la temperatura máxima se desarrolla sólo en el plato superior. Además, la capacidad de la fase líquida para absorber soluto disminuye en forma progresiva a medida en que se reduce L/G .

Número de etapas Cuando la combinación de los efectos del calor producen una zona amplia dentro del absorbedor, en la que se realiza poca absorción (es decir, una zona de estrangulación), agregar platos a la torre no tiene un efecto útil sobre la eficiencia de separación. Las soluciones a este tipo de problemas son el incremento del flujo de disolvente, la colocación estratégica de enfriadores, el enfriamiento y la deshumidificación del gas de entrada y/o la elevación de la presión de operación de la torre.

Consideraciones sobre el equipo Cuando el soluto tiene un calor de disolución grande y el gas de alimentación contiene un gran porcentaje de soluto, como, por ejemplo, en la absorción de HCl en agua, los efectos del calor liberado durante la absorción pueden ser tan pronunciados que la adición de superficie de transferencia de calor para eliminar el calor de absorción es tan importante como el suministro de suficiente área de interfase para el proceso de transferencia de masa en sí. Esta adición de superficie para la transferencia de calor se puede lograr por medio de serpentines internos de enfriamiento, en los platos, o de otro modo, el disolvente debe extraerse en un punto intermedio de la torre y pasarse a través de un intercambiador externo de calor (interenfriador) para su enfriamiento.

En muchos casos, la velocidad de liberación de calor es mayor en el fondo de la torre, donde el soluto se absorbe con más rapidez y, en consecuencia, sólo se requieren superficies de enfriamiento o interenfriadores en las primeras bandejas. Coggon y Bourne [*Trans. Inst. Chem. Eng.*, 47, T96, T160 (1969)] descubrieron, sin embargo, que la posición óptima para un enfriador entre etapas puede no coincidir con la posición de la temperatura máxima o con el centro de una estrangulación. Los autores descubrieron que en una torre de 12 platos, dos enfriadores entre etapas estratégicamente colocados triplican la concentración de entrada permitida de amoníaco para una especificación determinada del gas de salida. Para el caso que incluye la absorción de metanol se obtiene mayor separación en una columna con 12 etapas con dos interenfriadores que en una columna con 100 etapas y sin interenfriadores.

En el caso de la absorción del HCl, a menudo se utiliza un intercambiador de calor de tubo y coraza junto con un absorbedor de columna vertical con paredes húmedas para que el calor de la reacción, exotérmica se pueda eliminar en forma continua a medida que se libera en la película de líquido.

También merece tenerse en cuenta la instalación de equipo de intercambio de calor y deshumidificación en la corriente de alimentación de gas al absorbedor, para obtener ventajas de los efectos de enfriamiento.

miento creados por la evaporación del disolvente en las secciones inferiores de la torre.

Método clásico de diseño isotérmico Cuando el gas de alimentación está bastante diluido, la solución exacta de diseño debe obtenerse por medio de la isoterma sobre un amplio intervalo de las razones L/G , porque los efectos del calor suelen ser menos importantes al lavar mezclas de gases diluidos. Sin embargo, el problema estriba en la definición del término "bastante diluido" para el caso específico. Para una nueva carga de absorción, la operación isotérmica debe estar sujeta a verificación mediante el empleo del método riguroso de diseño.

Cuando en el diseño de un absorbedor se suministra superficie de intercambio de calor, el procedimiento de diseño isotérmico puede hacerse válido en virtud de las especificaciones de diseño del intercambiador. Con una gran área superficial y un método riguroso se puede garantizar una operación isotérmica.

Para las estimaciones preliminares y los estudios de factibilidad, o para un cálculo aproximado de costos, se puede utilizar una versión del método isotérmico, en la que se supone que las temperaturas del líquido en la torre son iguales a la temperatura de entrada del líquido. En su análisis de los diseños para torres empacadas, von Stockar y Wilke [Ind. Eng. Chem. Fundam., 16, 89 (1977)] demostraron que en el método isotérmico se tiende a subestimar la altura del empaque en un factor hasta de 1.5 a 2. Por consiguiente, para estimaciones aproximadas se puede utilizar la suposición de que la temperatura es igual a la del líquido de entrada y, después, aplicar el factor de diseño al resultado.

Otro ejemplo en el que se utiliza el método de temperatura constante incluye la aplicación directa de los valores experimentales de $K_G a$, obtenidos en las condiciones deseadas de las temperaturas de entrada, la presión de operación, las velocidades de flujo y las composiciones de la corriente de alimentación. La suposición en este caso es que, con independencia de los perfiles de temperatura que puedan existir dentro de la torre, el procedimiento de "elaborar el problema al revés" dará un resultado correcto. Sin embargo, se debe tener cuidado al extrapolar dichos datos muy lejos de su base original y de utilizar datos compatibles de equilibrio.

Método clásico de diseño adiabático En el método clásico de diseño adiabático se supone que el calor de disolución sirve exclusivamente para calentar la corriente de líquido y que no existe evaporación del disolvente. Con esta suposición es factible relacionar el incremento en la temperatura del líquido con la concentración del soluto x por un equilibrio sencillo de entalpías. La curva de equilibrio se puede ajustar para considerar el incremento de temperatura correspondiente en un diagrama xy . La curva de equilibrio corregida será más cóncava hacia arriba, a medida que se incremente la concentración, lo cual tiende a disminuir las fuerzas de impulso cerca del fondo de la torre, como se aprecia en la figura 14-11 del ejemplo 7.

Colburn [Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 35, 211 (1939)] ha demostrado que cuando la línea de equilibrio es recta cerca del origen pero ligeramente curva en su extremo superior N_{OG} se puede calcular en forma aproximada, al suponer que la curva de equilibrio es un arco parabólico con pendiente m_2 cerca del origen y que pasa a través del punto $x_1, K_1 x_1$ en el extremo superior. La ecuación de Colburn para este caso es

$$N_{OG} = \frac{1}{1 - m_2 G_M/L_M} \times \ln \left[\frac{(1 - m_2 G_M/L_M)^2 (y_1 - m_2 x_2) + \frac{m_2 G_M}{L_M}}{1 - K_1 G_M/L_M (y_2 - m_2 x_2)} \right] \quad (14-112)$$

La comparación hecha por von Stockar y Wilke [Ind. Chem. Eng. Fundam., 16, 89 (1977)] entre los métodos de diseño adiabático clásico y riguroso indican que en el método adiabático simple para torres empacadas se subestima la profundidad del empaque en un factor de 1.25 a 1.5. Por lo tanto, al utilizar el método adiabático clásico, debe

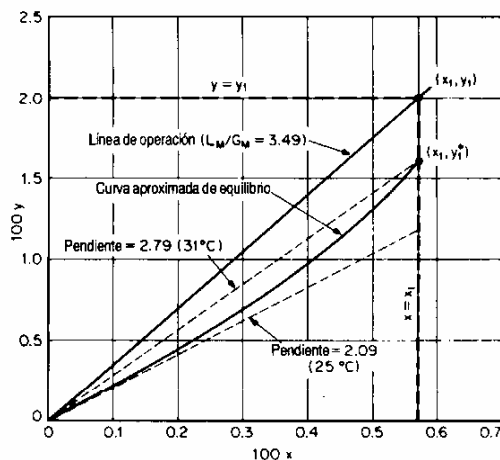


FIG. 14-11 Diagrama de diseño para la absorción adiabática de acetona en agua. Ejemplo 7.

considerarse la necesidad de aplicar un factor de seguridad al resultado de diseño.

Una ligera variación al método anterior considera los incrementos del contenido de disolvente en la corriente gaseosa entre la entrada y la salida de la torre y supone que la evaporación del disolvente tiende a enfriar el líquido. Este procedimiento compensa, en parte, el incremento de temperatura que se había calculado sin la evaporación del disolvente y da por resultado el cálculo de una torre más corta.

Métodos rigurosos de diseño Un análisis detallado de los métodos rigurosos para el diseño de absorbedores empacados y de platos cuando se incluyen grandes efectos de calor está fuera del alcance de esta sección. Las referencias citadas antes contienen los análisis más actualizados y se recomienda su lectura a todo aquel que necesite información más detallada sobre este tema. En el documento de von Stockar y Wilke [Ind. Eng. Chem. Fundam., 16, 89 (1977)] se presenta un método abreviado interesante para el diseño de torres empacadas, cuyos resultados se aproximan bastante a los del método riguroso. Esta técnica puede ser adecuada para utilizarse con una calculadora programable.

Comparación directa de los métodos de diseño El problema que se presenta a continuación, resuelto originalmente por Sherwood, Pigford y Wilke (Mass Transfer, McGraw-Hill, New York, 1975, p. 616), lo utilizaron von Stockar y Wilke [Ind. Eng. Chem. Fundam., 16, 94 (1977)] como base para una comparación directa de los métodos de diseño, tanto riguroso como semitérmico abreviado, en condiciones adiabáticas e isotérmicas, para el cálculo de la altura de torres empacadas.

Ejemplo 6: El gas de entrada a un absorbedor consta de una mezcla de 6% en moles de acetona en aire saturado con vapor de agua a 15°C y 101.3 kPa (1 atm). El licor lavador es agua pura a 15°C y las velocidades del gas y líquido a la entrada son 0.080 y 0.190 kmol/s, respectivamente. La velocidad del líquido es 20% mayor a la teórica mínima calculada, al suponer un valor de x_1 que corresponde al equilibrio total entre el licor de salida y el gas de entrada. H_G y H_L están dadas por 0.42 y 0.30 m, respectivamente, y los datos de equilibrio de la acetona a 15°C son $p_A^* = 19.7$ kPa (147.4 torr), $y_A = 6.46$ y $m_A = 6.46 \times 19.7/101.3 = 1.26$. El calor de disolución de la acetona es 7656 cal/gmol (32.05 kJ/gmol) y el calor de evaporación del disolvente (agua) es 10 755 cal/gmol (45.03 kJ/gmol). Calcúlese la altura del empaque requerida para lograr 90% de recuperación de la acetona.

En la tabla siguiente Wilke (op. cit.) para los

Método de diseño utilizado
Riguroso
Riguroso abreviado
Adiabático clásico
Isotérmico clásico

Debe observarse, en aproximados de diseño incluyen efectos de concentración de soluto en el gas

Ejemplo 7: Considere atmosférica, en una ca del absorbedor empa acetona y está saturada fracción mol de acetona 50 ppmv. Para 100 l kilomoles de agua fire impulsora positiva a n necesarias de acuerdo requerido si $H_{OG} = 0.7$ Los calores latente kcal/kmol para el agu en agua pura es 2500 k Las solubilidades d

donde la presión de va y cols. (Mass Transfer p^0

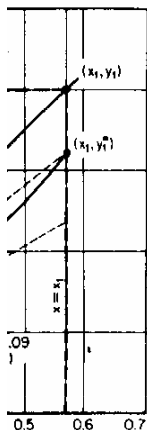
y el coeficiente de oc centraciones ($x \leq 0.01$

γ_A
Los valores caracterís peratura a una presión

$t, ^\circ\text{C}$
 γ_A^0
 p_A^0 , mmHg
 $K = \gamma_A^0 p_A^0 / 760$

Para el gas seco y de la entalpía para las de gas de entrada):

Cuando en la absor un gas insoluble ne nes de diseño (prea terminadas por lo q al menos un por lo ta es económica. L lidad) también se n



línea de acetona en

seguridad al resultado

idera los incremen-
gaseosa entre la en-
poración del disol-
iento compensa, en
bía calculado sin la
cálculo de una torre

lado de los métodos
los y de platos quan-
del alcance de esta
los análisis más ac-
uel que necesite in-
documento de von
, 89 (1977)] se pre-
eño de torres empa-
los del método rigu-
utilizarse con una

ño El problema que
por Sherwood, Pig-
York, 1975, p. 616),
m. Fundam., 16, 94
de los métodos de
ido, en condiciones
ara de torres empa-

de una mezcla de 6%
a 15°C y 101.3 kPa (1
del gas y líquido
a. La velocidad del li-
suponer un valor de x_1
la y el gas de entrada.
e, y los datos de equi-
 $\gamma_A = 6.46$ y $m_A = 6.46$
na es 7656 cal/gmol
nte (agua) es 10 755
que requerida para lo-

En la tabla siguiente se comparan los resultados obtenidos por von Stockar y Wilke (op. cit.) para los diferentes métodos de diseño.

Método de diseño utilizado	N_{OG}	Altura empacada, m	Factor de seguridad de diseño
Riguroso	5.56	3.63	1.00
Riguroso abreviado	5.56	3.73	0.97
Adiabático clásico	4.01	2.38	1.53
Isotérmico clásico	3.30	1.96	1.85

Debe observarse, con base en este ejemplo, que cuando se utilizan los métodos aproximados de diseño pueden cometerse errores significativos en los casos que incluyen efectos considerables de calor, incluso para el caso en que la concentración de soluto en el gas de entrada es sólo de 6% en moles.

Ejemplo 7: Considérese la absorción de acetona a partir de aire a la presión atmosférica, en una corriente de agua pura a 25°C alimentada a la parte superior del absorbedor empacado. El gas de entrada, a 35°C, contiene 2% en volumen de acetona y está saturado con vapor de agua en 70% (4% de agua en volumen). La fracción mol de acetona en el gas de salida se reducirá a 1/400 del valor de entrada o 50 ppmv. Para 100 kmol de la mezcla del gas de alimentación, calcúlese los kilogramos de agua fresca que deben alimentarse para proporcionar una fuerza impulsora positiva a través del empaque. Estímense las unidades de transferencia necesarias de acuerdo con el método adiabático clásico y la altura del empaque requerido si $H_{OG} = 0.70$ m.

Los calores latentes a 25°C son 7656 kcal/kmol para la acetona y 10 490 kcal/kmol para el agua y el calor diferencial de disolución del vapor de acetona en agua pura es 2500 kcal/kmol. El calor específico del aire es 7.0 kcal/(kmol · K). Las solubilidades de la acetona están definidas por la ecuación:

$$K = y^*/x = \gamma_A p_A^0 / p_T \quad (14-113)$$

donde la presión de vapor de la acetona pura en mmHg (torr) dada por Sherwood y cols. (Mass Transfer, McGraw-Hill, New York, 1975, p. 537) es:

$$p_A^0 = \exp(18.1594 - 3794.06/T) \quad (14-114)$$

y el coeficiente de actividad en la fase líquida se puede estimar, para bajas concentraciones ($x \leq 0.01$), mediante la ecuación

$$\gamma_A = 6.5 \exp(2.0803 - 601.2/T) \quad (14-115)$$

Los valores característicos de la solubilidad de la acetona, en función de la temperatura a una presión total de 760 mmHg, aparecen en la siguiente tabla:

$t, ^\circ\text{C}$	25	30	35	40
γ_A	6.92	7.16	7.40	7.63
p_A^0, mmHg	220	283	346	422
$K = \gamma_A p_A^0 / 760$	2.09	2.66	3.37	4.23

Para el gas seco y el agua líquida a 25°C se calcularon los siguientes valores de la entalpía para las corrientes de gas de entrada y salida (con base en 100 kmol de gas de entrada):

Gas de entrada:

Acetona	$2(2500 + 7656) = 20\,312$ kcal
Vapor de agua	$4(10\,490) = 41\,960$
Calor sensible	$(100)(7.0)(35 - 25) = 7\,000$
	69 272 kcal

Para el gas de salida (supuestamente saturado con agua a 25°C):

Acetona	$(2/400)(94/100)(2500) = 12$ kcal
Vapor de agua	$94 \left(\frac{23.7}{760 - 23.7} \right) (10\,490) = 31\,600$
	31 612 kcal

El cambio de entalpía de líquido = $69\,272 - 31\,612 = 37\,660$ kcal/100 kmol gas

Por consiguiente, $\Delta t = t_1 - t_2 = 37\,660/184 M_L$, y la relación entre L_M/G_M y el incremento de temperatura en la fase líquida es

$$L_M/G_M = (37\,660)/(18)(100) \Delta t = 20\,92/\Delta t$$

En la siguiente tabla se resumen los valores críticos para varios incrementos supuestos de temperatura:

$\Delta t, ^\circ\text{C}$	L_M/G_M	K_1	$K_1 G_M/L_M$	$m_2 G_M/L_M$
0	...	2.09	0	0
2	10.46	2.31	0.221	0.200
3	6.97	2.42	0.347	0.300
4	5.23	2.54	0.496	0.400
5	4.18	2.66	0.636	0.500
6	3.49	2.79	0.799	0.599
7	2.99	2.93	0.990	0.699

Es evidente que un incremento de temperatura de 7°C no sería seguro, porque la curva de equilibrio casi toca la línea de operación cerca del fondo de la torre y crea una estrangulación. Un incremento de temperatura de 6°C proporciona un diseño operable y, para este caso, $L_M = 349$ kmol/100 kmol del gas de alimentación.

En el diagrama de diseño para este caso, mostrado en la figura 14-11, se dibujó la curva de equilibrio con una curva francesa, para que la pendiente en el origen m_2 sea igual a 2.09 y pase a través del punto $x_1 = 0.02/3.49 = 0.00573$ en $y_1^* = 0.00573 \times 2.79 = 0.0160$.

El número de unidades de transferencia para el diseño adiabático se puede calcular con base en la ecuación (14-112):

$$N_{OG} = \frac{1}{1 - 0.599} \ln \left[\frac{(1 - 0.599)^2}{(1 - 0.799)} (400) + 0.599 \right] = 14.4$$

La altura estimada del empaque de la torre, al suponer que $H_{OG} = 0.70$ m y con un factor de seguridad de 1.5, es

$$h_T = (14.4)(0.7)(1.5) = 15.1 \text{ m (49.6 ft)}$$

Para esta torre debe considerarse el empleo de dos o más secciones empacadas más cortas en vez de una sección larga.

SISTEMA DE MÚLTIPLES COMPONENTES

Cuando en la absorción de más de un componente soluble a partir de un gas insoluble no están incluidas reacciones químicas, las condiciones de diseño (presión, temperatura y la razón líquido-gas) están determinadas por lo general, por la volatilidad o la solubilidad física de al menos un componente soluble, para el cual la recuperación completa es económica. Los componentes de menor volatilidad (alta solubilidad) también se recuperarán totalmente.

Los componentes más volátiles (menos solubles) sólo se absorberán parcialmente, aunque el líquido de salida se sature por completo respecto a estas sustancias más ligeras. Cuando existe la condición de saturación, el valor de y_1/y_2 permanece finito, incluso para un número infinito de platos o unidades de transferencia. Esto se puede observar en la figura 14-9, en la que las asíntotas se vuelven verticales para valores de $m G_M/L_M$ mayores que la unidad. Si la cantidad del componen-

te volátil en el disolvente fresco de entrada es despreciable, el valor límite de y_1/y_2 para cada uno de los componentes altamente volátiles es

$$y_1/y_2 = S/(S-1) \quad (14-116)$$

donde $S = mG_M/L_M$ y los subíndices 1 y 2 se refieren al fondo y a la parte superior de la torre, respectivamente.

Cuando la corriente de gas es diluida, la absorción de cada componente se puede considerar por separado, como si los demás componentes estuvieran ausentes. En el siguiente ejemplo se muestra la aplicación de este principio.

Ejemplo 8: El aire que entra a una torre tiene 1% de acetaldehído y 2% de acetona. La razón de líquido a gas para obtener una recuperación óptima de la acetona es $L_M/G_M = 3.1$ mol/mol cuando la temperatura del disolvente fresco es 31.5°C. El valor de y^*/x para el acetaldehído es 50, medida en el punto de ebullición de la solución diluida, 93.5°C. Calcúlese el porcentaje de recuperación de acetaldehído en la condición óptima de recuperación de la acetona.

Solución Si el calor de disolución se desprecia, y^*/x a 31.5°C es igual a $50(1200/7300) = 8.2$, donde el factor entre paréntesis es la razón de las presiones de vapor del acetaldehído puro a 31.5 y 93.5°C, respectivamente. Ya que L_M/G_M es igual a 3.1, el valor de S para el acetaldehído es $S = mG_M/L_M = 8.2/3.1 = 2.64$, y $y_1/y_2 = S/(S-1) = 2.64/1.64 = 1.61$. Por consiguiente, la recuperación de acetaldehído es igual a $100 \times 0.61/1.61 = 38\%$ de recuperación.

En los sistemas concentrados deben tenerse en cuenta el cambio en las velocidades de flujo del gas y el líquido dentro de la torre y los efectos de calor relacionados con la absorción de todos los componentes. Por lo general, se requiere un cálculo de prueba y error a partir de una etapa teórica si se quieren obtener resultados precisos. En dichos casos, los procedimientos de cálculo, similares a los descritos en la sección 13, son los que se utilizan generalmente. Feintuch y Treybal [*Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, 505 (1978)] describen un procedimiento de cálculo para el diseño de un absorbedor adiabático para componentes múltiples. Véase también Holland, *Fundamentals and Modeling of Separation Processes*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1975.

Cuando se absorben dos o más gases en sistemas que incluyen reacción química la situación es mucho más compleja. Este tema se analiza posteriormente en la subsección "Absorción con reacción química".

Método gráfico de diseño para sistemas diluidos Sherwood, Pigford y Wilke (*Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1975, p. 415) adoptaron la siguiente notación para los cálculos de absorciones de múltiples componentes:

L_M^0 = moles de disolvente por unidad de tiempo

G_M^0 = moles del gas enriquecido de alimentación a tratar, por unidad de tiempo

X = moles de un soluto por mol de disolvente libre de soluto, alimentado por la parte superior de la torre.

Y = moles de un soluto en la fase gaseosa, por mol de gas enriquecido de alimentación a tratar.

Los subíndices 1 y 2 se refieren al fondo y a la parte superior de la torre, respectivamente, y el balance de materia para un componente se puede expresar como

$$L_M^0(X - X_2) = G_M^0(Y - Y_2) \quad (14-117)$$

o bien, como

$$L_M^0(X_1 - X) = G_M^0(Y_1 - Y) \quad (14-118)$$

Para el caso especial de la absorción a partir de gases pobres, con cantidades relativamente grandes de disolvente, las líneas de equilibrio están definidas para cada componente por la relación:

$$Y^* = K'X \quad (14-119)$$

Por consiguiente, la línea de equilibrio para cada componente pasa por el origen, con una pendiente K' , donde

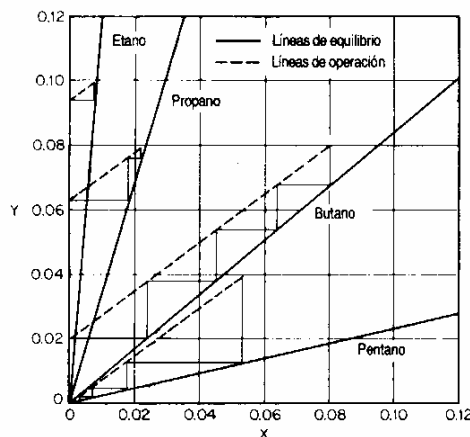


FIG. 14-12 Método gráfico de diseño para sistemas de múltiples componentes; absorción de butano y componentes más pesados en un aceite pobre libre de soluto.

$$K' = K(G_M^0/G_M^0)/(L_M^0/L_M^0) \quad (14-120)$$

y $K = y^*/x$. Cuando el sistema está lo suficientemente diluido, $K' = K$.

La razón de líquido a gas L_M^0/G_M^0 se selecciona con base en la solubilidad de la sustancia menos soluble en el gas de alimentación, que debe absorberse completamente. Cada componente individual tendrá su propia línea de operación con una pendiente igual a L_M^0/G_M^0 (es decir, las líneas de operación de todos los componentes serán paralelas entre sí).

El diagrama característico para la absorción completa de pentano y componentes de mayor peso a partir de una mezcla de gas pobre aparece en la figura 14-12. El aceite utilizado como disolvente para este caso se supuso libre de soluto (es decir, $X_2 = 0$), y el "componente clave", el butano, se identificó como el componente que se absorbe en cantidades apreciables y cuya línea de equilibrio es casi paralela a las líneas de operación (es decir, el valor de K para el butano es aproximadamente igual a L_M^0/G_M^0).

En la figura 14-12, la composición del gas con respecto a los componentes más volátiles que el butano se aproximan al equilibrio, con la fase líquida en el fondo de la torre. La composición del gas con respecto a los componentes menos volátiles que el butano (más pesados) se aproximarán al equilibrio, con el aceite que entra a la torre y, dado que $X_2 = 0$, los componentes más pesados que el butano se absorberán completamente.

En la figura 14-12 se escalonaron cuatro platos teóricos para el componente clave (butano), que son suficientes para obtener una recuperación de 75% de butano. Las líneas de operación para los demás componentes se trazaron con la misma pendiente y se colocaron de tal manera que den el mismo número de platos teóricos, hasta donde es posible.

El diagrama que aparece en la figura 14-12 muestra que, para los componentes ligeros, el equilibrio se alcanza fácilmente en menos de los cuatro platos teóricos y que, para los componentes más pesados, se obtiene una recuperación casi completa en los cuatro platos teóricos. En el diagrama se observa también que la absorción de los componentes ligeros se realiza en la parte superior de la torre, y la absorción de los componentes más pesados se lleva a cabo en la sección inferior de la torre.

Método algebraico de diseño para sistemas diluidos El método de diseño descrito antes se puede realizar algebraicamente al utilizar la siguiente versión modificada de la fórmula de Kremser:

$$\frac{Y}{Y_1}$$

donde para la absorción $m = K = y^*/x$.

El miembro izquierdo de absorción de alimentación. Si el aceite que $X_2 \approx 0$, el miembro del componente a la alimentación L_M^0 y (mente la absorción) líneas de operación: error, como en la técnica De acuerdo con la unidad y N es grande

$$(Y_1 -$$

Esta ecuación se puede utilizar para el componente clave, en un factor de

Cuando A^0 es muy derecho de la ecuación gas saldrá por la par entrada y que una X_2 ponente en cuestión: ponente menos volátil superior de la torre.

Cuando $A^0 = 1$, A indeterminado. La s

$$(Y_1 -$$

Para los sistemas ponente no es constante para utilizarse en la fórmula de Edm

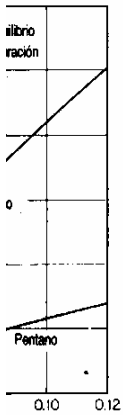
$$A^0 =$$

Este procedimiento existen puntos de absorción varían de de la torre.

Ejemplo 9: El gas en un absorbedor exist y los componentes más ponente clave, el butano

La selección ración variables de operación: lances económicos *Teaching of Chemical Engineers*, New York *Absorption and Ext*

Las variables de va a utilizar, las par nes del empaque), l diámetro de la torre (o sea, la concentra



múltiples componen-
ta aceite pobre libre de

(14-120)

ntemente diluido,

con base en la solu-
alimentación, que
te individual tendrá
al a L_M/G_M^0 (es de-
nites serán paralelas

npleta de pentano y
la de gas pobre apa-
disolvente para este
el "componente cla-
que se absorbe en
s casi paralela a las
utano es aproxima-

respecto a los com-
ón del gas con res-
tano (más pesados)
ra a la torre y, dado
atano se absorberán

óricos para el com-
btenen una recupe-
ara los demás com-
se colocaron de tal
cos, hasta donde es

uestra que, para los
mente en menos de
tes más pesados, se
tro platos teóricos.
n de los componen-
e, y la absorción de
sección inferior de

luidos El método
icamente al utilizar
remser:

$$\frac{Y_1 - Y_2}{Y_1 - mX_2} = \frac{(A^0)^{N+1} - A^0}{(A^0)^N - 1} \quad (14-121)$$

donde para la absorción de un gas diluido $A^0 = L_M/mG_M^0$ y $m = K = y/x$.

El miembro izquierdo de la ecuación (14-121) representa la eficiencia de absorción de cualquier componente en la mezcla del gas de alimentación. Si el aceite disolvente se despoja del soluto, de tal manera que $X_2 = 0$, el miembro izquierdo es igual a la absorción fraccionaria del componente a partir del gas enriquecido de alimentación. Cuando el número de platos teóricos N y la velocidades del líquido y gas de alimentación L_M y G_M^0 están establecidas, se puede calcular directamente la absorción fraccionaria de cada uno de los componentes y las líneas de operación no necesitan colocarse por el método de prueba y error, como en la técnica gráfica descrita anteriormente.

De acuerdo con la ecuación (14-121), cuando A^0 es menor que la unidad y N es grande,

$$(Y_1 - Y_2)/(Y_1 - mX_2) \approx A^0 \quad (14-122)$$

Esta ecuación se puede utilizar para la estimación de la absorción fraccionaria de los componentes más volátiles, siempre que el valor de A^0 para el componente sea menor que el valor de A^0 para el componente clave, en un factor de tres o más.

Cuando A^0 es mucho mayor que la unidad y N es grande, el miembro derecho de la ecuación (14-121) es igual a uno. Esto significa que el gas saldrá por la parte superior de la torre en equilibrio con el aceite de entrada y que una $X_2 = 0$ corresponde a la absorción completa del componente en cuestión. Por consiguiente, se puede suponer que el componente menos volátil está en equilibrio con el aceite pobre en la parte superior de la torre.

Cuando $A^0 = 1$, el miembro derecho de la ecuación (14-121) está indeterminado. La solución para este caso es

$$(Y_1 - Y_2)/(Y_1 - mX_2) = N/(N + 1) \quad (14-123)$$

Para los sistemas en los que el factor de absorción A^0 para cada componente no es constante en toda la torre, el factor eficaz de absorción para utilizarse en la ecuación anterior se puede estimar por medio de la fórmula de Edmister

$$A_e^0 = \sqrt{A_1^0(A_2^0 + 1) + 0.25} - 0.5 \quad (14-124)$$

Este procedimiento sólo es una aproximación razonable cuando no existen puntos de estrangulación dentro de la torre y cuando los factores de absorción varían de un modo regular entre el fondo y la parte superior de la torre.

Ejemplo 9: El gas de alimentación que contiene hidrocarburos se va a tratar en un absorbedor existente con cuatro bandejas teóricas, para eliminar el butano y los componentes más pesados. La especificación de recuperación para el componente clave, el butano, es de 75%. Deben estimarse la composición del gas que

sale del absorbedor y la razón de líquido a gas requerida. La composición del gas de alimentación y los valores de la K de equilibrio para cada componente, a la temperatura del aceite pobre (libre de soluto), se presentan en la siguiente tabla:

Componente	% en moles	Valor de K
Metano	68.0	74.137
Etano	10.0	12.000
Propano	8.0	3.429
Butano	8.0	0.833
Pentano	4.0	0.233
C ₆ más	2.0	0.065

Para $N = 4$ y $Y_2/Y_1 = 0.25$, el valor de A^0 para el butano es igual a 0.89, con base en la ecuación (14-121), al utilizar el método de prueba y error. Los valores de A^0 para los demás componentes son proporcionales a las razones de sus valores de K con respecto a la del butano. Por ejemplo, $A^0 = 0.89(0.833/12.0) = 0.062$ para el etano. Los valores de A^0 para cada uno de los otros componentes y la composición del gas de salida, calculada a partir de la ecuación (14-121), se muestran en la siguiente tabla:

Componente	A^0	Y_2 , mol/mol de alimentación	Gas de salida, % en moles
Metano	0.010	67.3	79.1
Etano	0.062	9.4	11.1
Propano	0.216	6.3	7.4
Butano	0.890	2.0	2.4
Pentano	3.182	0.027	0.03
C ₆ más	11.406	0.0012	0.0014

La razón molar de líquido a gas requerida para esta separación se calcula como $L_M/G_M^0 = A^0 \times K = 0.89 \times 0.833 = 0.74$.

Obsérvese que este ejemplo es la solución analítica al problema gráfico de diseño mostrado en la figura 14-12, que por lo tanto es el diagrama de diseño para este sistema.

Ecuaciones de separación para sistemas diluidos de múltiples componentes La fórmula modificada de Kremser para la separación de un sistema diluido de múltiples componentes es

$$\frac{X_2 - X_1}{X_2 - X_1^*} = \frac{(S^0)^{N+1} - (S^0)}{(S^0)^N - 1} \quad (14-125)$$

donde $S^0 = mG_M^0/L_M$ y $X_1^* = Y_1/m$ y los subíndices 1 y 2 se refieren al fondo y la parte superior de la torre, respectivamente. La fórmula correspondiente de Edmister es

$$S_e^0 = \sqrt{S_1^0(S_2^0 + 1) + 0.25} - 0.5 \quad (14-126)$$

DISEÑO ECONÓMICO DE LOS SISTEMAS DE ABSORCIÓN

La selección racional de las bases de diseño y la especificación de las variables de operación en un sistema de absorción incluye varios balances económicos, como señala Colburn (*Collected Papers on the Teaching of Chemical Engineering*, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1940, p. 269); véase también Sherwood y Pigford, *Absorption and Extraction*, McGraw-Hill, New York, 1952, p. 451.

Las variables de diseño a especificar incluyen el tipo de torre que se va a utilizar, las partes internas de la torre (p. ej., el tipo y las dimensiones del empaque), la presión de operación, la razón de líquido a gas, el diámetro de la torre (es decir, la velocidad del gas) y la altura de la torre (o sea, la concentración a la salida del gas). Una vez que estas variables

se han seleccionado, se pueden establecer los datos experimentales para los coeficientes de transferencia o las alturas, y se pueden utilizar las ecuaciones adecuadas para el diseño real.

Selección del equipo En la sección 18 aparecen los datos detallados de costo para las torres de bandejas y empacadas y un análisis de las ventajas y desventajas relativas de las torres de platos contra las empacadas, desde un punto de vista operacional y del comportamiento del equipo. A menudo se descubre que las consideraciones prácticas, los juicios técnicos y la experiencia comercial anterior pueden pesar más que las consideraciones puramente económicas relacionadas con la selección del tipo de equipo.

Por ejemplo, en los sistemas muy corrosivos, en los sistemas que incluyen líquidos sensibles al calor (en los que la retención de líquido debe minimizarse) o en los sistemas que incluyen líquidos con gran tendencia a la formación de espuma se suelen preferir las torres empacadas. Por otra parte, cuando el problema es el ensuciamiento debido a la formación de depósitos sólidos, las torres de platos tienen menores costos de mantenimiento que las empacadas.

En los sistemas que incluyen velocidades muy bajas del líquido se prefieren las torres de platos debido a su mejor eficiencia en el contacto del gas y del líquido. En los sistemas en que la razón de líquido a gas es extremadamente grande, se prefieren las torres de platos debido a la necesidad de minimizar la dispersión axial o los efectos del retromezclado. Las torres de platos también se prefieren cuando se necesitan serpentines internos de enfriamiento o interenfriadores.

En las operaciones al vacío, las torres empacadas tienen a menudo una caída menor de presión que las de platos, lo que implica menores costos de capital y operación para el sistema al vacío. Además, cuando las otras características son las mismas, las torres empacadas suelen ser menos costosas que las de platos si el diámetro de la torre es menor a aproximadamente 0.75 m (2½ ft). Para torres con diámetros mayores, la selección debe justificarse con base en una comparación detallada de costos.

Un aspecto interesante en la selección de las torres empacadas es que el costo de la cubierta varía en proporción aproximada al diámetro de la torre y el costo de las piezas de empaque por unidad de volumen (dólares por metro cúbico) se incrementa al disminuir el diámetro. Para una razón determinada de líquido a gas y para una operación con la misma caída de presión, los empaques más pequeños requieren un diámetro más grande de la torre, y para los mismos valores de la caída de presión los valores de $K_G a$ sólo se incrementan ligeramente a medida que el diámetro del empaque disminuye. Por consiguiente, las consideraciones económicas tienden a favorecer la selección de piezas más grandes de empaque mientras el diámetro de la torre sea aproximadamente diez veces el del empaque.

Presión de operación Como regla general, el absorbedor se debe operar a la máxima presión posible, de acuerdo con los requerimientos de los otros pasos del proceso. Por lo tanto, la presión óptima del proceso se determina por lo general al considerar diseños opcionales del proceso completo. En algunas aplicaciones se comprime el gas antes de alimentarlo al absorbedor, con el consiguiente incremento en su solubilidad, lo que a su vez aumenta la velocidad de masa de gas permitida a través de la torre. Estos beneficios sólo se obtienen a expensas del costo de la compresión, de tal manera que, en este caso, la presión óptima de operación debe determinarse por medio de un balance económico.

Razón de líquido a gas El parámetro de diseño mG_M/L_M es de vital importancia en la determinación de la altura de una unidad de transferencia y el número de unidades de transferencia. La razón de líquido a gas (L/G) también afecta la selección del diámetro de la columna. Cuando el gas soluto está diluido, el parámetro mG_M/L_M es prácticamente constante a lo largo de la torre. Cuando el gas soluto no está diluido, el calor de disolución puede causar un incremento de temperatura, que da por resultado un valor más grande de m en el fondo de la torre de absorción, en comparación con la parte superior. Cuando el valor de mG_M/L_M no es constante, la selección del valor apropiado de L/G es difícil. En el caso de una absorción casi completa, la mayor parte de las unidades de transferencia requerirán el extremo diluido cerca de la parte superior de la torre. Por consiguiente, las condiciones en el extremo diluido se pueden utilizar para establecer un diseño preliminar, en el que se tomará como base la temperatura de entrada del líquido.

La selección de la magnitud de mG_M/L_M se basa a menudo en consideraciones económicas. Los valores grandes de mG_M/L_M dan por resultado velocidades menores de circulación del disolvente y un líquido más concentrado y rico en soluto a la salida de la torre. Esto, a su vez, reduce los costos de bombeo y los de separación del soluto en el disolvente. Por otra parte, los valores mayores de mG_M/L_M hacen que las torres de absorción sean más altas y costosas y más elevadas las pérdidas de soluto a la salida de los gases. Un cálculo característico de la razón económica óptima de líquido a gas, en la absorción de acetona a partir de aire, utilizando agua como disolvente dio por resultado un

valor de $mG_M/L_M = 0.6$. Para solutos de menor valor se utiliza un valor más grande de esta razón. En el diseño de las torres de separación, el valor óptimo de la razón L_M/mG_M suele estar en el intervalo de 0.5 a 0.8.

La ecuación (14-127) representa un balance de los costos de absorción, junto con la separación subsecuente, para la recuperación de un soluto en un sistema como el mostrado en la figura 14-5. En la obtención de esta ecuación se supuso que el soluto absorbido se separa del disolvente rico en soluto por destilación, y que el producto de la parte superior de esta torre de destilación (separación) es básicamente soluto puro. Más aún, la corriente de disolvente líquido que sale por el fondo de la torre se supone que está totalmente libre de soluto antes de recircularla a la parte superior del absorbedor.

$$\left(\frac{L_M}{m_2 G_M} - 1 \right)^2 = \frac{B C_3 H_{OG} (K_D - 1)}{C_5 \theta r G_M m_2} \times DF \quad (14-127)$$

$$\text{donde } B = \left[1 + n \left(\frac{L_M}{m_2 G_M} - 1 \right) \right] \times 2.3 \log_{10} \left[\left(\frac{y_1}{y_2} \right) \left(\frac{1 - m_2 G_M/L_M}{1 - K_1 G_M/L_M} \right)^2 \right]$$

$K_D = y^*/x$ de la alimentación a la torre de separación en su punto de ebullición

$m_2 =$ pendiente de la curva de equilibrio y^*/x , a la temperatura de entrada del líquido a la torre de absorción

$K_1 = y^*/x$ a la temperatura del licor rico en la absorción, a medida que sale por el fondo de la torre de absorción

$H_{OG} =$ altura de la unidad total de transferencia en la fase gaseosa, m

$C_3 =$ costo anual del equipo y de la potencia necesaria para la torre de absorción, \$(/año · m³) = C_1 [(G_{op}/G) + 0.5 (G/G_{op})^2]\$ (los términos C_1 , G y G_{op} se definen en la siguiente subsección)

$C_5 =$ costo total de la operación de separación, expresado en \$/kmol de vapor alimentado al separador (incluye los costos fijos, el costo del agua de enfriamiento y el costo del vapor)

$\theta =$ s/año de operación (8000 h = 2.88×10^5 s)

$r =$ (razón real de reflujo en la torre de destilación) / (razón mínima de reflujo, que se define como la razón de reflujo con respecto al producto)

$G_M =$ velocidad molar del gas a través del absorbedor, kmol/(s · m²)

$n =$ exponente de la relación $(H_{OG} - (G/L))^n$

$y_1/y_2 =$ razón óptima de las fracciones mol del soluto en la corriente gaseosa que fluye a través del absorbedor. (Véase el análisis posterior de la altura de la torre en comparación con la concentración a la salida del gas.)

$DF =$ factor de seguridad de diseño, según se describió antes en "Efectos del calor en la absorción de gas".

En estas definiciones se utilizan unidades SI. Sin embargo, también se pueden utilizar unidades comparables con las usuales en Estados Unidos (véase la tabla 14-2).

Diámetro de la torre (velocidad del gas) La velocidad de diseño del gas se selecciona al considerar, en primer lugar, la velocidad de operación segura respecto a la inundación y, en segundo término, la velocidad óptima, calculada por un balance económico entre el costo de la columna y el de la energía necesaria. En la sección 18 aparecen los datos para las velocidades de inundación. Por lo general, la velocidad de diseño se especifica aproximadamente como el 60% de la velocidad de inundación; esto permite variaciones temporales de las velocidades de flujo y deja un margen de seguridad para evitar los paros de la torre debidos a inundación.

Después de verificar la velocidad segura respecto a la inundación, la velocidad económica óptima se puede determinar por la ecuación

$$G_{opt} = (C_1 \rho_G^2 / 2 C_2 \theta^2 b)^{1/3} \quad (14-128)$$

donde b es el coeficiente constante en la ecuación de caída de presión

$$\Delta p/h_T = b G^2 / \rho_G \quad (14-129)$$

El coeficiente b se obtiene de la gráfica de compor de la torre, en la p ejemplo, Leva [Chen] una ecuación de la caída de presión de

Los términos de la siguiente son:

$G =$ velocidad d

$L =$ velocidad d

$\rho_G =$ densidad de

$C_1 =$ costo anual

$C_2 =$ costo de la t

$\theta =$ tiempo de o

$\Delta p =$ caída de pre

$h_T =$ altura de la

$b =$ constante e

Los coeficientes e

de las curvas de las

Un factor convenie

$m =$ (in H₂O/ft) × 0.

utilizarse las unidad

El costo anual de

para cualquier veloc

la cubierta de la tor

medio de la ecuació

$C_3 =$

en la que se puede n

torre y la energía al

Altura de la tor

tración óptima de se

determinar por un b

soluta y el costo de t

ran en condiciones i

($y_2 =$

donde $C_4 =$ valor de

salida, \$/kg de solut

Una relación simi

($y_2 =$

donde $C_5 =$ costo ur

la caída de presión,

eficiencia total del p

Para las torres de

licor depende de un

salida del licor y el c

la separación. Para l

($x_2 = y$

y para las torres de l

($x_2 = y$

Temperatura de

combinación de abs

muestra en la figur

para recuperar calor

a la parte superior de

aún más en un segur

bien se enfría por me

or se utiliza un valor de separación, el valor de 0.5 a 0.8 los costos de absorción y recuperación de un a 14-5. En la obtención se separa del producto de la parte básicamente soluto que sale por el fondo e soluto antes de re-

$$\times DF \quad (14-127)$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{M}{m} \\ - 1 \end{array} \right\}$$

cción en su punto de

a la temperatura de absorción, a medida de la fase gaseosa, necesaria para la torre (los uiente subsección) ción, expresado en (incluye los costos el costo del vapor) ción) / (razón mínima de reflujo con res-

bedor, $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$

luto en la corriente r. (Véase el análisis aración con la con-

describió antes en embargo, también se les en Estados Uni-

velocidad de diseño ar, la velocidad de egundo término, la mico entre el costo ección 18 aparecen o general, la veloci- o el 60% de la velo- porales de las velo- a evitar los paros de

to a la inundación, ar por la ecuación

$$(14-128)$$

de caída de presión

$$(14-129)$$

El coeficiente b se obtiene mediante el ajuste de los datos basados en la gráfica de comportamiento de la caída de presión, para el empaque de la torre, en la proximidad del punto esperado de operación. Por ejemplo, Leva [Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 50(10), 51 (1954)] utilizó una ecuación de la siguiente forma para el ajuste de los datos de la caída de presión del empaque:

$$\Delta P/h_T = \alpha 10^{\beta L} G^2/\rho_G \quad (14-130)$$

Los términos de las ecuaciones (14-128) a (14-130) se definen como sigue:

G = velocidad de masa del gas, $\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$; G_{opt} = óptima
 L = velocidad de masa del líquido, $\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$
 ρ_G = densidad del gas, kg/m^3
 C_1 = costo anual del empaque y la cubierta de la torre, $\$/(\text{año} \cdot \text{m}^2)$
 C_2 = costo de la energía suministrada, $\$/\text{kWh}$; $1 \text{ kW} = 1 \text{ kN} \cdot \text{m}/\text{s}$
 θ = tiempo de operación, h/año
 ΔP = caída de presión de la torre, kPa ($= \text{kN}/\text{m}^2$)
 h_T = altura de la torre, m
 b = constante en la ecuación (14-129), m^{-1}

Los coeficientes α y β son las constantes, determinadas por el ajuste de las curvas de las gráficas del comportamiento de la caída de presión. Un factor conveniente para estos cálculos de caída de presión es kPa/m ($= (\text{in H}_2\text{O}/\text{ft}) \times 0.817$). Se utilizan unidades SI; sin embargo, pueden utilizarse las unidades usuales en Estados Unidos.

El costo anual de operación, en dólares por año por metro cúbico para cualquier velocidad del gas, incluyendo los costos del empaque y la cubierta de la torre y el costo de la energía, se pueden calcular por medio de la ecuación

$$C_A = C_1[(G_{\text{opt}}/G) + 0.5(G/G_{\text{opt}})^2] \quad (14-131)$$

en la que se puede observar que, cuando $G = G_{\text{opt}}$, el costo anual de la torre y la energía al óptimo económico está dado por

$$C_A = 1.5C_1 \quad (14-132)$$

Altura de la torre (concentración a la salida del gas) La concentración óptima de soluto a la salida del gas de un absorbador se puede determinar por un balance económico entre el costo de la pérdida de soluto y el costo de una torre más alta. Para torres empacadas que operan en condiciones isotérmicas,

$$(y_2 - mx_2)_{\text{opt}} = \frac{C_3 H_{OG}(DF)}{C_4 \theta G (1 - mG_M/L_M)} \quad (14-133)$$

donde C_4 = valor del soluto a la concentración que tiene en el licor de salida, $\$/\text{kg}$ de soluto; los demás términos ya se definieron.

Una relación similar para los absorbadores de platos es la siguiente:

$$(y_2 - mx_2)_{\text{opt}} = \frac{C_6(DF)}{C_7 \theta GE \ln(L_M/mG_M)} \quad (14-134)$$

donde C_6 = costo unitario anual de la torre y la energía necesaria para la caída de presión, $\$/(\text{año} \cdot \text{placa})(\text{m}^2 \text{ de la sección transversal})$ y E = eficiencia total del plato (en porcentaje).

Para las torres de separación, la concentración óptima a la salida del licor depende de un balance entre el costo de la pérdida de soluto a la salida del licor y el costo de una torre más alta, requerida para mejorar la separación. Para las torres empacadas:

$$(x_2 - y_2/m)_{\text{opt}} = \frac{C_3 H_{OL}(DF)}{C_4 L \theta (1 - L_M/mG_M)} \quad (14-135)$$

y para las torres de platos:

$$(x_2 - y_2/m)_{\text{opt}} = \frac{C_6(DF)}{C_7 L \theta E \ln(mG_M/L_M)} \quad (14-136)$$

Temperatura del disolvente pobre La operación continua de una combinación de absorbador y separador, como, por ejemplo, el que se muestra en la figura 14-5, requiere el empleo de un intercambiador para recuperar calor a la salida del separador antes de regresar la corriente a la parte superior del absorbador. Con frecuencia, esta corriente se enfría aún más en un segundo intercambiador, antes de entrar al absorbador, o bien se enfría por medio de interenfriadores colocados en puntos interme-

dios en el absorbador. El enfriamiento de la corriente de líquido incrementa la solubilidad del soluto (disminuye m) y, en consecuencia, disminuye la velocidad de circulación del líquido requerida.

El balance económico es entre los ahorros en los costos de separación a las velocidades más bajas de flujo de líquido y el costo del equipo adicional para intercambio de calor. Las condiciones óptimas se encuentran al considerar diseños completos opcionales. Por lo general no se justifica el enfriamiento del disolvente por debajo de la temperatura del gas de entrada rico en soluto. Sin embargo, a menudo se justifica el enfriamiento del gas rico en soluto y el disolvente hasta aproximadamente -18°C (0°F) para los grandes sistemas de absorción de gas natural a presión elevada.

Optimización de los sistemas de múltiples componentes Las ecuaciones simplificadas presentadas con anterioridad sólo son guías aproximadas de las condiciones óptimas de diseño, en especial cuando se van a recuperar varios solutos o cuando la recuperación fraccionaria de un componente importante del gas es relativamente baja. En estos casos deben realizarse cálculos detallados de diseños y parámetros de operación opcionales.

En muchas ocasiones, la velocidad óptima del gas se aproximará a la dada por la ecuación (14-128) y el valor óptimo de L_M/G_M será tal, que la línea de operación será casi paralela a la de equilibrio para la mayor parte de los componentes volátiles que se desean recuperar casi en su totalidad.

Ejemplo 10: Se desea obtener un diseño económico óptimo de una torre empacada, para reducir la concentración de acetona en una corriente de aire de 2% en moles a 50 ppmv. Se especifican las siguientes condiciones y datos:

a. Torre de absorción

Agente depurador = agua a 25°C
 Material de empaque = anillos de Raschig de 25 mm
 $H_{OG} = 0.70 \text{ m}$ (2.3 ft)
 $DF = 1.5$ (véase "Efectos del calor en la absorción de gas")
 $\theta = (2.88)(10^7) \text{ s/año}$
 $\theta = 8000 \text{ h/año}$
 $y_1 = 0.02$
 $y_2 = 0.00005$ (diseño)
 $p_T = 101.3 \text{ kPa}$ (1 atm)
 $\rho_G = 1.204 \text{ kg}/\text{m}^3$ (0.075 lb/ft³)
 $m_2 = 2.09$ al 25°C
 $K_1 = 2.79$ al 31°C (véase "Efectos del calor")
 $n = 0.5$
 $b = (\Delta p/h_T)(G_M/G^2) = 0.5 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ (correlacionada a partir de los datos de comportamiento con los anillos de Raschig de 25 mm)

b. Torre de separación

$$K_D = 33 \text{ a } 94^\circ\text{C} \text{ y } 101.3 \text{ kPa (1 atm)}$$

$$r = 1.25$$

c. Datos de costo

$$C_1 = \$160/(\text{año} \cdot \text{m}^2), \text{ al suponer una amortización a 10 años}$$

$$C_2 = \$0.028/(\text{kWh})$$

$$C_3 = 1.5C_1 = \$240/(\text{año} \cdot \text{m}^2)$$

$$C_4 = \$0.264/\text{kg} \text{ (12 centavos/lb)}$$

$$C_5 = \$0.050/\text{kmol} \text{ (\$1.26/1000 lb-vapor)}$$

El cálculo del mejor balance entre la altura de la torre, su diámetro y la razón de líquido a gas requiere utilizar un procedimiento de prueba y error. Por ejemplo, dado que $A = L_M/m_2 G_M$, el cálculo de la velocidad de flujo de masa de líquido es dada por

$$L = (18 \text{ a } 29)m_2 AG = 1.297 AG \quad (i)$$

y la ecuación de Leva, presentada antes, para el coeficiente de la caída de presión b se puede expresar como:

$$b = 0.5 \times 10^{10} GL = 0.5 \times 10^{10} (0.0849 AG) \quad (ii)$$

La sustitución de la ecuación (ii) en la ecuación (14-128) da por resultado la siguiente ecuación para el método de prueba y error para G_{opt}

$$G_{opt} = \left(\frac{(160)(1.204)^2}{2(0.028)(6000)b} \right)^{1/3} = (1.035 \times 10^{-6.0649AG})^{1/3} \quad (\text{iii})$$

Un valor inicial para el factor de absorción A se puede obtener al resolver la ecuación (isotérmica) para la concentración óptima de salida del gas y suponer inicialmente que $G = 1.0 \text{ kg/(s} \cdot \text{m}^2)$. El resultado es el siguiente:

$$A = \frac{(0.264)(2.88 \times 10^7)(1.0)(0.00005)}{(240)(0.70)(1.5)} = 1.509$$

Cuando esta estimación preliminar de A se sustituye en la ecuación (iii) se obtiene, por el método de prueba y error un valor para G_{opt} de $0.942 \text{ kg/(s} \cdot \text{m}^2)$.

El siguiente paso consiste en utilizar la ecuación (14-127) para calcular el valor óptimo del factor de absorción A :

$$(A - 1)^2 = \frac{B(240)(0.70)(33 - 1)(1.5)(29)}{(0.05)(2.88 \times 10^7)(1.25)(2.09)(0.942)} = 0.06599B \quad (\text{iv})$$

donde $B = [1 + 0.5(A - 1)] \ln [400(1 - A^{-1})^2 / (1 - 1.335A^{-1})] - \{(0.33 - A^{-1}) / (1 - 1.335A^{-1})\}$

y $K_1/m_2 = (2.79)/(2.09) = 1.335$. La solución final al método de prueba y error de la ecuación (iv), comenzando con una conjetura inicial para $A = 1.509$ converge a un valor final de $A = 1.766$. La verificación de la solución de la ecuación (iii) utilizando este nuevo valor de A da por resultado una $G_{opt} = 0.932$ en buena concordancia con el valor supuesto de $0.942 \text{ kg/(s} \cdot \text{m}^2)$. En la tabla siguiente aparece un resumen del procedimiento de cálculo:

Conjeturas iniciales		Valores calculados		Ecuación utilizada
G	A	G	A	
1.0			1.509	Gas de salida
1.0	1.509	0.942		(iii)
0.942	1.509		1.766	(iv)
0.942	1.766	0.932		(iii)

ABSORCIÓN CON REACCIÓN QUÍMICA

Introducción La mayor parte de los procesos actuales de absorción de gases incluyen sistemas en los que se dan reacciones químicas en la fase líquida. Por lo general, las reacciones químicas mejoran la velocidad de absorción e incrementan la capacidad de la solución líquida para disolver el soluto, en comparación con los sistemas de absorción física.

Un prerrequisito necesario para comprender el tema de la absorción con reacción química es tener una idea clara de los principios que rigen la absorción física de los gases. Antes se presentó un análisis introductorio de la absorción física y de los efectos causados por la reacción química sobre los coeficientes de transferencia de masa k_G y k_L en "Transferencia de masa en la interfase". Se recomienda una revisión de dicho análisis.

Existen varios documentos clásicos sobre el tema de la absorción con reacción química. Muchos de ellos se encuentran en las referencias que se dan a continuación. Un trabajo clásico que vale la pena mencionar es "The Absorption of Carbon Dioxide into Solutions of Alkalis and Amines" de Danckwerts y Sharma [*Chem. Eng. (London)*, **CE 244-280**, octubre, 1966]. Se recomienda su lectura a todo el que desee dominar tanto los aspectos teóricos como prácticos de la absorción con reacción química.

Método de diseño global recomendado Cuando se considera el diseño de un sistema de absorción de gas que incluye reacción química se recomienda el siguiente procedimiento:

1. Considérese la posibilidad de aplicar los métodos físicos de diseño ya descritos en esta sección.

2. Determinése si para el diseño comercial se dispone de los valores globales de K_{GA} para utilizarlos junto con el método tradicional de

Los valores finales para el diseño de la torre son $m_2G_M/L_M = 0.566$ y $G_{opt} = 0.935 \text{ kg/(s} \cdot \text{m}^2)$.

En esta solución al problema de diseño no se supuso que la torre opera en forma isotérmica, sino que se utilizó el valor de K_1 que corresponde al incremento de temperatura de 6°C , como se obtuvo en el ejemplo 7. Cuando se supone operación isotérmica a 25°C , $K_1 = m_2 = 2.09$ y la ecuación (iv) se reduce a

$$(A - 1)^2 = 0.06599B \quad (\text{v})$$

donde $B = [1 + 0.5(A - 1)] \ln [400(1 - A^{-1})] - 1$

La solución, al utilizar el método de prueba y error de la ecuación (v) es $A = 1.604$, y una verificación de la ecuación (iii) da por resultado en $G_{opt} = 0.938 \text{ kg/(s} \cdot \text{m}^2)$. Por consiguiente, para el caso isotérmico $m_2G_M/L_M = A^{-1} = 0.623$.

Como una verificación final de la validez del diseño, la caída de presión se calcula mediante la ecuación de Leva:

$$(\Delta p/h_T) = (0.5)(10^{0.0649AG})G^2/\rho_G \quad (\text{vi})$$

La caída de presión calculada, para los casos isotérmico o no isotérmico es 0.46 kPa/m , o sea, $0.56 \text{ in de agua/ft}$. Se considera que la inundación comienza a una caída de presión de 2 in de agua/ft y el porcentaje de inundación se puede calcular como

$$\text{Porcentaje de inundación} = 100(0.56/2)^{1/2} = 53\%$$

Por consiguiente, el diseño económico óptimo es aceptable desde el punto de vista práctico y permite espacio suficiente para las variaciones de flujo durante la operación.

El diámetro de la torre, que corresponde al valor de diseño seleccionado para G , se puede calcular mediante la ecuación

$$d_T = (4n_G/G)^{1/2} \quad (14-137)$$

donde d_T es diámetro de la torre, m, y n_G es la velocidad de entrada del gas de alimentación, kg/s . En el ejemplo anterior, para una velocidad de alimentación de aire de 50 kmol/h o 0.403 kg/s (39.500 scfh a 0°C), el diámetro de la torre se calcula por

$$d_T = (4 \times 0.403/3.14 \times 0.935)^{1/2} = 0.74 \text{ m (2 ft 5 in)}$$

Para diámetros más pequeños se recomienda la selección de una torre empacada.

presión de equilibrio (pequeña o bien una al ramamiento de la reacción

Como ya se analizó todas las reacciones rápidas ϕ será gran irreversibles de seguir existe un exceso suficiente velocidad de un sistema muy rápido, del tipo A bilidad del reactivo B la reacción se puede e En los sistemas en que la concentración en la k_L^0/B^0 es menor o igual

En la figura 14-13 películas de gas y líquida irreversibles controlado por la transferencia para el reactivo reactivo B^0 en la ma 14-13 representa el c bastante grande para para la cual se puede

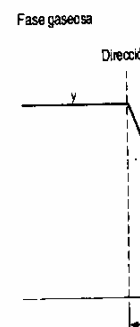


FIG. 14-13 Perfiles de concentración para un sistema de absorción de masa limitada

Cuando se aplican de base en el coeficiente de transferencia que existe una transferencia aproximadamente válida, de NH_3 en agua o solución de H_2O en solución de SO_2 en soluciones al de gas diluido en una ciones acuosas o alcalinas.

En el ejemplo 3 se muestra la transferencia de masa es limitada por la reacción química irreversible.

Cuando las reacciones, la resistencia de que la velocidad de absorción está dada por

$$dn_A = R$$

$$L_M = 0.566 \text{ y } G_{qm} = 0.935$$

so que la torre opera en
xresponde al incremento
l. Cuando se supone ope-
(iv) se reduce a

$$(v)$$

— 1

ecuación (v) es $A = 1.604$,
lo en $G_{qm} = 0.938 \text{ kg/s}$
 $w = A^{-1} = 0.623$.

so, la caída de presión se

$$c$$

o no isotérmico es 0.46

undación comienza a una

ndación se puede calcular

$$1/2 = 53\%$$

ptable desde el punto de

laciones de flujo durante

laseño seleccionado para

$$(14-137)$$

ad de entrada del gas de
lidad de alimentación
el diámetro de la torre se

4 m (2 ft 5 in)

n de una torre empacada.

iones en que se obtu-
mas que existen para
los vendedores de to-
la disponibilidad de
específicas.

o del diseño, para el
es obtenidos a escala

a el nuevo sistema un
trosas, que sea válido
ño.

ie siguen.

ño Los métodos fisi-
co de diseño isotér-
s sistemas en que las
bien cuando se logra
uida.

mente rápida e irre-
tamente regulada en
osa. Para propósitos
) que esta condición
seosa existe cuando

strar fácilmente que
a despreciable (p. ej.,
de k_L^0/k_L^0 sea inferior
pequeña si la contra-

presión de equilibrio del soluto sobre el líquido es pequeña (p. ej., m pequeña o bien una alta solubilidad del reactivo), o el factor de mejoramiento de la reacción $\phi = k_L/k_L^0$ es muy grande, o ambos.

Como ya se analizó, el factor de mejoramiento de la reacción para todas las reacciones de pseudoprimer orden que sean extremadamente rápidas ϕ será grande, al igual que para los sistemas de reacciones irreversibles de segundo orden extremadamente rápidas, en los que existe un exceso suficiente de reactivo en la fase líquida. Cuando la velocidad de un sistema reaccionante irreversible de segundo orden y muy rápido, del tipo $A + \nu B \rightarrow \text{productos}$, está limitada por la disponibilidad del reactivo B en la fase líquida, el factor de mejoramiento de la reacción se puede estimar por medio de la fórmula $\phi = 1 + B^0/\nu c_i$. En los sistemas en que se puede aplicar esta fórmula, se demuestra que la concentración en la interfase y_i es igual a cero, cuando la razón k_L^0/ν es menor o igual a la unidad.

En la figura 14-13 se muestran los perfiles de concentración de las películas de gas y líquido que se pueden encontrar en un sistema reaccionante irreversible de segundo orden y extremadamente rápido (limitado por la transferencia de masa en la fase gaseosa). La curva continua para el reactivo B representa el caso en que existe gran exceso del reactivo B^0 en la masa líquida. La curva de rayas cortas en la figura 14-13 representa el caso en que la concentración masiva de B^0 no es bastante grande para evitar el agotamiento de B cerca de la interfase y para la cual se puede aplicar la ecuación $\phi = 1 + B^0/\nu c_i$.

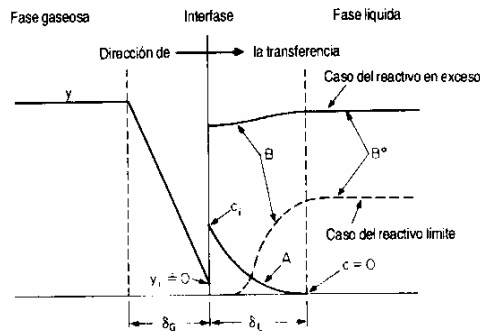


FIG. 14-13 Perfiles de concentración del soluto en las fases gaseosa y líquida para un sistema de reacción irreversible extremadamente rápida (con la transferencia de masa limitada por la fase gaseosa) del tipo $A + \nu B \rightarrow \text{productos}$.

Cuando se aplican estas condiciones a la razón y_i/y el diseño se puede basar en el coeficiente físico de velocidad k_G o en la altura de una unidad de transferencia de masa en la fase gaseosa, H_G . La condición en que existe una transferencia de masa limitada en la fase gaseosa es aproximadamente válida, por ejemplo, en los siguientes sistemas: absorción de NH_3 en agua o soluciones ácidas; evaporación de agua en aire; absorción de H_2O en soluciones concentradas de ácido sulfúrico; absorción de SO_2 en soluciones alcalinas; absorción de H_2S a partir de una corriente de gas diluido en una solución de álcali fuerte; absorción de HCl en soluciones acuosas o alcalinas o absorción de Cl_2 en un álcali fuerte.

En el ejemplo 3 se muestra el diseño de un sistema en que la transferencia de masa es limitada en la fase gaseosa, que incluye una reacción química irreversible y rápida.

Cuando las reacciones en la fase líquida son extremadamente lentas, la resistencia de la fase gaseosa se puede despreciar y se supone que la velocidad de reacción tiene un efecto predominante sobre la velocidad de absorción. En este caso, la velocidad diferencial de transferencia está dada por la ecuación

$$dn_A = R_A f_{HS} dh = (k_L^0 a / \rho_L)(c_i - c) S dh \quad (14-138)$$

donde n_A = velocidad de transferencia del soluto, R_A = velocidad volumétrica de reacción en función de c y T ; f_{HS} = retención fraccionaria de volumen de líquido en la torre o aparato; S = área de la sección transversal de la torre; h = distancia vertical; k_L^0 = coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida para la absorción puramente física; a = área eficaz de la interfase para la transferencia de masa por unidad de volumen de la torre o aparato; ρ_L = densidad molar promedio de la fase líquida; c_i = concentración de soluto en el líquido en la interfase líquido-gas, y c = concentración de soluto en la masa de líquido.

A pesar de que el miembro derecho de la ecuación (14-138) sigue siendo válido, incluso cuando las reacciones químicas son extremadamente lentas, la fuerza impulsora de transferencia de masa se vuelve cada vez más pequeña, hasta que por último $c = c_i$. Para reacciones irreversibles de primer orden extremadamente lentas se puede obtener una expresión para la velocidad a partir de la ecuación (14-138):

$$R_A = k_1 c = k_1 c_i / (1 + k_1 \rho_L f_{HS} / k_L^0 a) \quad (14-139)$$

donde k_1 = coeficiente de la velocidad de una reacción de primer orden.

Para los sistemas diluidos en torres de absorción a contracorriente, en los que la curva de equilibrio es una recta (es decir, $y_i = mx_i$), la relación diferencial de la ecuación (14-138) se formula como

$$dn_A = -G_M S dy = k_1 c f_{HS} dh \quad (14-140)$$

donde G_M = velocidad de masa molar en la fase gaseosa y y = fracción mol del soluto en la fase gaseosa.

La sustitución de la ecuación (14-139) en la ecuación (14-140) y la integración dan por resultado la siguiente relación para una reacción de primer orden extremadamente lenta en una torre de absorción:

$$y_2 = y_1 \exp(-\gamma) \quad (14-141)$$

donde

$$\gamma = \frac{k_1 \rho_L f_{HS} h_T / m G_M}{(1 + k_1 \rho_L f_{HS} / k_L^0 a)} \quad (14-142)$$

En la ecuación (14-141) los subíndices 1 y 2 se refieren al fondo y a la parte superior de la torre, respectivamente.

Por lo general, se utiliza el número de Hatta N_{Ha} como criterio para determinar si una reacción se puede considerar extremadamente lenta o no. Para reacciones extremadamente lentas, un criterio razonable es:

$$N_{Ha} = \sqrt{k_1 D_A / k_L^0} \leq 0.3 \quad (14-143)$$

donde D_A = coeficiente de difusión en la fase líquida del soluto en el disolvente. En la figura 14-14 se muestran los perfiles de concentración para las películas de líquido y gas en el caso de reacciones químicas extremadamente lentas.

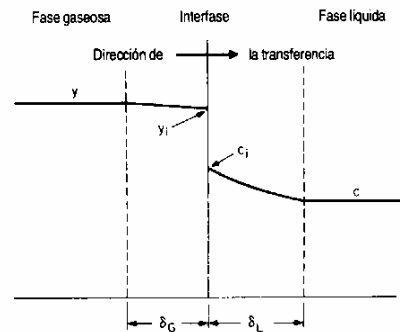


FIG. 14-14 Perfiles de concentración del soluto en las fases líquida y gaseosa para un sistema con reacción química extremadamente lenta (limitado cinéticamente), para el que N_{Ha} es menor que 0.3.

Obsérvese que cuando el segundo término en el denominador de la ecuación (14-142) es pequeño, la retención de líquido en la torre puede tener una influencia significativa sobre la velocidad de absorción si está incluida una reacción química extremadamente lenta.

Cuando se alcanza el **equilibrio químico** rápidamente en toda la fase líquida (o se puede suponer que existe), el problema consiste en definir adecuadamente los equilibrios físico y químico del sistema. En ocasiones es posible diseñar un absorbedor de platos al suponer relaciones de equilibrio químico, junto con un factor de eficiencia de la etapa, como se hace en los cálculos de destilación. Rivas y Praunitz [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 25, 975 (1979)] presentaron un magnífico análisis y ejemplo de los procedimientos correctos a seguir para sistemas que incluyen equilibrio químico.

Método de diseño tradicional El método tradicional utilizado para el diseño de los sistemas de absorción de gas en torres empacadas que incluyan reacciones químicas utiliza los coeficientes volumétricos globales de transferencia de masa definidos por la ecuación:

$$K'_G a = n_A / (h_T S p_T \Delta y_{im}^*) \quad (14-60)$$

donde $K'_G a$ = coeficiente volumétrico global de transferencia de masa; n_A = velocidad de transferencia del soluto de la fase gaseosa a la líquida; h_T = altura total del empaque de la torre; S = área de la sección transversal de la torre; p_T = presión total del sistema; Δy_{im}^* está definido por la ecuación

$$\Delta y_{im}^* = \frac{(y - y^*)_1 - (y - y^*)_2}{\ln [(y - y^*)_1 / (y - y^*)_2]} \quad (14-62)$$

en la que los subíndices 1 y 2 se refieren al fondo y a la parte superior de la torre de absorción, respectivamente, y = fracción mol del soluto en la fase gaseosa, y^* = fracción mol del soluto en la fase gaseosa, en equilibrio con la concentración de soluto en la fase líquida x . Cuando la línea de equilibrio es una recta, $y^* = mx$.

En el método tradicional de diseño se utilizan por lo general los valores de $K'_G a$, incluso cuando la resistencia a la transferencia se encuentra básicamente en la fase líquida. Por ejemplo, el sistema CO_2 - NaOH , que es el que por lo general se utiliza para comparar los valores de $K'_G a$ de los diferentes tipos de empaques de las torres, es un sistema controlado por la fase líquida. Cuando esta fase es la que controla, no se recomienda la extrapolación a intervalos diferentes de concentración o condiciones de operación distintas, porque los cambios en los mecanismos de reacción pueden hacer que k_L varíe inesperadamente y los valores globales de $K'_G a$ no muestran en forma explícita dichos efectos.

Los datos globales de $K'_G a$ se pueden obtener de los vendedores de empaque para torres, para muchos de los procesos de absorción de gas establecidos. Dichos datos se basan a menudo en las pruebas realizadas en unidades experimentales de gran diámetro o en los datos de operación comercial real. Ya que no se recomienda la extrapolación en condiciones no probadas de operación, el procedimiento preferido para la aplicación del método tradicional de diseño es equivalente a la duplicación de una instalación comercial cuyo éxito ha sido comprobado. Cuando esto no es posible, se puede requerir una demostración comercial con las nuevas condiciones de operación, o puede considerarse el empleo de los métodos más rigurosos que se describen más adelante.

A falta de un término definido explícitamente para la resistencia de la fase líquida, las limitaciones en el empleo de la ecuación (14-60) están relacionadas con el hecho de que en su derivación se supone implícitamente que el sistema es diluido ($yB \ll 1$) y que las curvas de operación y equilibrio son rectas en el intervalo de operación de la torre. Además, la ecuación (14-60) sólo es estrictamente válida para la temperatura y la presión con las que se realizó la prueba original, aunque la presión total p_T aparezca en el denominador.

La ambigüedad del efecto de la presión total se puede observar al comparar los casos controlados por la fase líquida con los que controla la fase gaseosa: cuando el control lo ejerce la fase gaseosa, la resis-

cia de la fase líquida es despreciable y $K'_G a = K'_G a p_T$ es independiente de la presión total. Para este caso, el coeficiente $K'_G a$ es inversamente proporcional a la presión total del sistema, como indica la ecuación (14-60). Por otra parte, cuando el control lo ejerce la fase líquida, la ecuación correcta es

$$K'_G a = K_G a / p_T = k_L a / H \quad (14-144)$$

donde H es la constante de la ley de Henry, definida como $H = p/x_L$. Esta ecuación indica que $K'_G a$ es independiente de la presión total del sistema, siempre y cuando la constante de la ley de Henry H no dependa de la presión total (esto sólo es válido para presiones relativamente bajas). Con base en esta comparación está claro que los efectos de la presión total del sistema sobre $K'_G a$ no están definidos adecuadamente por la ecuación (14-60), en especial para los casos en que la resistencia de la fase líquida no se puede despreciar.

Por consiguiente, al utilizar la ecuación (14-60) debe entenderse que los valores numéricos de $K'_G a$ son una función compleja de la presión, temperatura, tipo y diámetro del empaque de la torre utilizado, velocidades de flujo de la masa de gas y líquido y la composición del sistema (p. ej., el grado de conversión del reactivo en la fase líquida).

En la figura 14-15 se muestra la influencia de la composición del sistema y el **grado de conversión del reactivo** sobre los valores numéricos de $K'_G a$, para la absorción de CO_2 en soluciones de hidróxido de sodio en condiciones constantes de temperatura, presión y tipo de empaque. Un magnífico estudio experimental de la influencia de las variables de operación sobre los valores generales de $K'_G a$ es el de Field y cols. (*Pilot-Plant Studies of the Hot Carbonate Process for Removing Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide*, U.S. Bureau of Mines Bulletin 597, 1962).

En la tabla 14-3 aparecen las variaciones observadas en los valores de $K'_G a$ para los diferentes tipos y diámetros de empaque, para el sistema CO_2 - NaOH , a un nivel de 25% de conversión del reactivo, para dos velocidades diferentes de flujo de líquido. La velocidad más baja de $2.7 \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ o $2000 \text{ lb}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2)$ es equivalente a $4 \text{ (gal U.S./min)/ft}^2$ y es la velocidad de líquido característica que se utiliza en los depuradores de vapores. La velocidad más elevada de $13.6 \text{ kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ o $10\,000 \text{ lb}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2)$ es equivalente a $20 \text{ (gal U.S./min)/ft}^2$ y es característica de

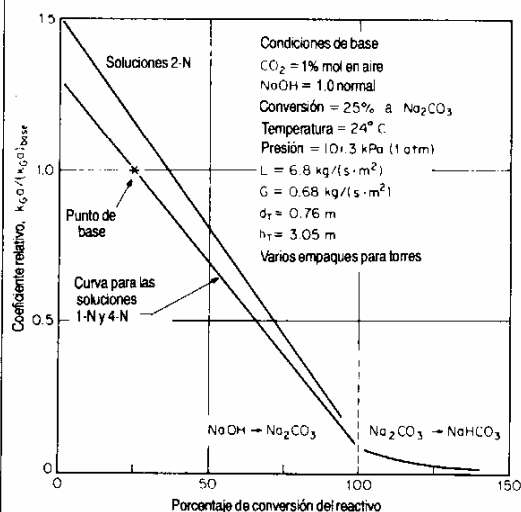


FIG. 14-15 Efectos de la concentración y nivel de conversión del reactivo sobre los valores relativos de $K'_G a$ en el sistema CO_2 - NaOH - H_2O . [Adaptado de Eckert y cols., *Ind. Eng. Chem.*, 59(2), 41 (1967).]

TABLA sobre

Diámetro
Silla Be
Anillo d
Anillo d
Anillo F
Anillo F
Silla Int
Intalox
Silla Int
Silla Int
Metal H
Datos
Condic
24°C (75
con asist
empacada
por 0.06

TABLA 14-4 Val sistemas con reat

Reactivo en fase gaseosa	React en fase líquida
HCl	H ₂
NH ₃	H ₂
Cl ₂	Na
SO ₂	Na
HF	H ₂
Br ₂	Na
HCN	H ₂
HCHO	H ₂
IBr	H ₂
H ₂ S	Na
SO ₂	H ₂
CO ₂	Na
Cl ₂	H ₂

Datos cortesía de No
Condiciones de oper
mm; gases: solutos, 0.5
presión, 101 kPa (1 atm
m²) = 1.1 m/s; veloci
3.05 m; diámetro de la
quense los valores de li

las torres de absorción de CO_2 . También están representadas superficies de 0.5.

En la tabla 14-4 se dan los valores de $K'_G a$ para los sistemas de absorción de CO_2 en las dos columnas de la izquierda y en la columna de la derecha mediante el empleo de la ecuación (14-60) que están completadas en la fase gaseosa. Para la columna de la izquierda, el agua está en un pH inf

K_{Ga} es independiente
 K_{Ga} es inversamente
 no indica la ecuación
 re la fase líquida, la

(14-144)

inida como $H = p_i/x_i$,
 de la presión total del
 de Henry H no depen-
 siones relativamente
 que los efectos de la
 nidos adecuadamente
 en que la resistencia

) debe entenderse que
 mpleja de la presión,
 re utilizado, veloci-
 nposición del sistema
 ase líquida).
 e la composición del
 sobre los valores nu-
 uciones de hidróxido
 ara, presión y tipo de
 e la influencia de las
 de K_{Ga} es el de Field
 e *Process for Remo-*
 S. Bureau of Mines

rvadas en los valores
 npaque, para el siste-
 del reactivo, para dos
 elocidad más baja de
 4 (gal U.S./min)/ft² y
 iliza en los depurado-
 5 kg/(s · m²) o 10 000
 y es característica de

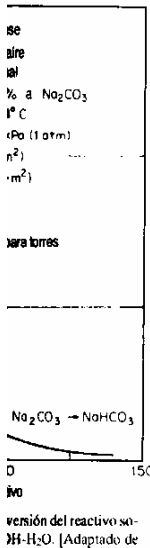


TABLA 14-3 Efectos característicos del tipo y diámetro del empaque y la velocidad del líquido sobre K_{Ga} , en un sistema con reacción química, K_{Ga} , kmol/(h · m³)

Diámetro del empaque, mm	$L = 2.7 \text{ kg/(s · m}^2\text{)}$				$L = 13.6 \text{ kg/(s · m}^2\text{)}$			
	25	38	50	75-90	25	38	50	75-90
Silla Berl de cerámica	30	24	21	..	45	38	32	..
Anillo de Raschig de cerámica	27	24	21	..	42	34	30	..
Anillo de Raschig de metal	29	24	19	..	45	35	27	..
Anillo Pall de plástico	29	27	26*	16	45	42	38*	24
Anillo Pall de metal	37	32	27	21*	56	51	43	27*
Silla Intalox de cerámica	34	27	22	16*	56	43	34	26*
Intalox Super de cerámica	37*	..	26*	..	59*	..	40*	..
Silla Intalox de plástico	40*	..	24*	16*	56*	..	37*	26*
Silla Intalox de metal	43*	35*	30*	24*	66*	58*	48*	37*
Metal Hy-Pak	35	32*	27*	18*	54	50*	42*	27

Datos cortesía de Norton Company.
 Condiciones de operación: CO₂, 1% mol en aire; NaOH, 4% en peso (1 normal); 25% de conversión a carbonato de sodio; temperatura, 24°C (75°F); presión, 98.6 kPa (0.97 atm); velocidad del gas = 0.68 kg/(s · m²) = 0.59 m/s = 500 lb/(h · ft²) = 1.92 ft/s, excepto para los valores con asterisco, donde las pruebas fueron realizadas a una velocidad superficial de 1.22 kg/(s · m²) = 1.05 m/s = 900 lb/(h · ft²) = 3.46 ft/s; altura empacada, 3.05 m (10 ft); diámetro de la torre, 0.76 m (2.5 ft). Para convertir los valores de la tabla en unidades (lb · mol)/(h · ft³) multiplíquese por 0.0624.

TABLA 14-4 Valores característicos de K_{Ga} , para varios sistemas con reacción química, kmol/(h · m³)

Reactivo en fase gaseosa	Reactivo en fase líquida	K_{Ga}	Condiciones especiales
HCl	H ₂ O	353	Limitado por la fase gaseosa
NH ₃	H ₂ O	337	Limitado por la fase gaseosa
Cl ₂	NaOH	272	Solución al 8% en peso
SO ₂	Na ₂ CO ₃	224	Solución al 11% en peso
HF	H ₂ O	152	
Br ₂	NaOH	131	Solución al 5% en peso
HCN	H ₂ O	114	
HCHO	H ₂ O	114	Absorción física
HBr	H ₂ O	98	
H ₂ S	NaOH	96	Solución al 4% en peso
SO ₂	H ₂ O	59	
CO ₂	NaOH	38	Solución al 4% en peso
Cl ₂	H ₂ O	8	Limitado por la fase líquida

Datos cortesía de Norton Company.
 Condiciones de operación (véase el texto): Sillas Intalox de cerámica de 38 mm; gases solutos, 0.5 a 1.0% en moles; conversión de los reactivos = 33%; presión, 101 kPa (1 atm); temperatura, 16 a 24°C; velocidad del gas = 1.3 kg/(s · m²) = 1.1 m/s; velocidades del líquido = 3.4 a 6.8 kg/(s · m²); altura empacada, 3.05 m; diámetro de la torre, 0.76 m. Para convertir a (lb · mol)/(h · ft³) multiplíquese los valores de la tabla por 0.0624.

las torres de absorción, como las utilizadas en los sistemas de eliminación de CO₂. También se observa que dos velocidades diferentes del gas están representadas en la tabla, correspondientes a las velocidades superficiales de 0.59 y 1.05 m/s (1.94 y 3.44 ft/s).

En la tabla 14-4 se presenta el intervalo característico de los valores de K_{Ga} para los sistemas que reaccionan químicamente. Las primeras dos columnas de la tabla representan los sistemas que se pueden diseñar mediante el empleo de los métodos de diseño puramente físicos, ya que están completamente limitados por la transferencia de masa en la fase gaseosa. Para asegurar una resistencia despreciable de la fase líquida en estas dos pruebas, el HCl se absorbió en una solución mantenida en un valor inferior a 8% en peso de HCl y el NH₃ se absorbió en agua, con un pH inferior a 7, mantenido mediante la adición de ácido.

Las últimas dos columnas de la tabla 14-4 representan los sistemas con la transferencia de masa limitada por la fase líquida.

Los efectos de la presión del sistema sobre estos valores de K_{Ga} se pueden estimar como en la ecuación (14-144) al observar que $K_{Ga} = K_{Ga} \gamma_{BM} = K_{Ga} \gamma_{BM} p_T$ y recordar que 1) en los sistemas con transferencia de masa limitada por la fase gaseosa, $K_{Ga} = K_{Ga}$ y es independiente de la presión del sistema, y 2) para los sistemas con transferencia de masa limitada por la fase líquida, en los que H es constante, los valores de K_{Ga} se pueden corregir para otras presiones por medio de la relación $K_{Ga} a p_2 = (K_{Ga} p_1) \times p_2 / p_1$. Cuando ambas resistencias son significativas, se aconseja utilizar las correcciones obtenidas experimentalmente. En todo caso no es aconsejable hacer grandes correcciones de presión por estos procedimientos sin verificarlas experimentalmente.

Escalamiento de los datos de laboratorio o de planta piloto Durante muchos años, los practicantes del arte de la absorción de gas pensaron que sería imposible realizar un proceso de absorción en un aparato de laboratorio o una planta piloto a escala pequeña, de manera que los datos se pudieran utilizar para el diseño de una unidad comercial de absorción. Y así es; incluso en la actualidad, la mayor parte de las unidades comerciales de absorción de gas se diseñan básicamente sobre la base de una experiencia comercial anterior al utilizar los métodos tradicionales de diseño, ya descritos. Apesar de que la duplicación de un diseño comercial anterior es el método preferido, este método tiene poco valor para el desarrollo de un proceso completamente nuevo o al intentar la extrapolación de un diseño existente para condiciones de operación considerablemente diferentes.

Desde principios de la década de los sesenta se han desarrollado excelentes técnicas experimentales de laboratorio, que por desgracia han sido ignoradas por la industria. Una excepción que vale la pena mencionar es la descrita por Ouwerkerk (*Hydrocarbon Process.*, abril 1978, pp. 89-94) en la que se reveló que los datos, tanto de laboratorio como de planta piloto a pequeña escala, se utilizaron como base para el diseño de un absorbedor de platos, con 8.5 m (28 ft) de diámetro, para el tratamiento del gas de salida (SCOT). Los costos para el desarrollo de los procedimientos completos de diseño puede mantenerse a un mínimo, en especial en el desarrollo de un proceso nuevo, por medio de estas técnicas modernas.

En 1966, en un documento que en la actualidad se considera un clásico, Danckwerts y Gillham [*Trans. Inst. Chem. Eng.*, 44, 142 (1966)] demostraron que los datos recopilados en un aparato pequeño de laboratorio con una celda agitada se podían utilizar para el diseño de un absorbedor de torre empacada cuando están incluidas reacciones quí-

micas. Los autores demostraron que si el coeficiente de transferencia de masa en una torre empacada en ausencia de una reacción (k_L^0) se puede reproducir en la unidad de laboratorio, la velocidad de absorción en el aparato de laboratorio responde a las reacciones químicas, del mismo modo que en la torre empacada, aunque los medios para agitar el líquido en los dos sistemas sean bastante diferentes.

De acuerdo con este método, no es necesario investigar detalladamente la cinética de las reacciones químicas, ni tampoco se necesita determinar las solubilidades y difusividades de los diferentes reactivos en su forma no reaccionada. Cuando se utiliza el método para escalamiento, es necesario obtener los datos de los valores del área de la interfase por unidad de volumen a y el coeficiente físico de transferencia de masa k_L^0 para la torre empacada comercial. Una vez que se han medido y tabulado estos datos, pueden emplearse para el escalamiento directo de los datos experimentales de laboratorio, para cualquier sistema nuevo que incluya reacción química.

Danckwerts y Gillham no investigaron la influencia de la resistencia de la fase gaseosa en su estudio (para algunos procesos, la resistencia en la fase gaseosa puede despreciarse). Sin embargo, en 1975, Danckwerts y Alper [Trans. Inst. Chem. Eng., 53, 34 (1975)] demostraron que al colocar un agitador en el espacio de gas del absorbedor de laboratorio con celda agitada, el coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa k_G en la unidad de laboratorio se podía hacer idéntico al de la torre empacada. Cuando esto se hizo, los datos de laboratorio obtenidos para los sistemas con reacción química que tienen una resistencia significativa en la fase gaseosa se pueden someter a un escalamiento con éxito para predecir el comportamiento de un absorbedor comercial del tipo de torre empacada.

Si se supone que se han medido los valores de k_G y k_L^0 y a para el empaque de la torre comercial a utilizar, el procedimiento para emplear el reactor con celda agitada para laboratorio es el siguiente:

1. Las velocidades de agitación de las fases líquida y gaseosa se pueden ajustar de tal manera que se obtengan los mismos valores de k_G y k_L^0 que existen en la torre comercial.

2. Para el sistema reaccionante en consideración, los experimentos se realizan para una serie de composiciones masivas del gas y líquido que se espera encontrar en los diferentes niveles de un absorbedor comercial (con base en el balance de materia).

3. Las velocidades de absorción $r_A(c_i, B^0)$ se miden en cada par de composiciones del gas y líquido.

Para sistemas de gas diluido, una forma de la ecuación a resolver junto con estos datos experimentales es

$$h_T = \frac{G_M}{a} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{r_A} \quad (14-145)$$

donde h_T = altura del empaque de la torre comercial; G_M = velocidad molar de masa en la fase gaseosa; a = área eficaz de la interfase para la transferencia de masa por unidad de volumen en la torre comercial; y = fracción mol del soluto en la fase gaseosa, y r_A = velocidad de absorción, determinada experimentalmente por unidad de área de la interfase expuesta.

Al utilizar la serie de velocidades de absorción, determinadas experimentalmente, la ecuación (14-145) se puede integrar en forma numérica para determinar la altura del empaque requerida en la torre comercial.

Existen diferentes tipos de unidades experimentales de laboratorio, que se pueden utilizar para el desarrollo de los datos de diseño en los sistemas que incluyen reacción química. Charpentier [ACS Symp. Ser., 72, 223-261 (1978)] resumió los métodos de escalamiento de los datos de laboratorio y tabuló los valores característicos de los coeficientes de transferencia de masa, las áreas de la interfase y los tiempos de contacto encontrados en varios absorbedores comerciales de gas, así como en las unidades de laboratorio actualmente disponibles.

Las unidades de laboratorio que se han utilizado hasta la fecha para estos experimentos fueron diseñadas para operar a la presión total del sistema, aproximadamente 100 kPa (1 atm) y a temperaturas cercanas a la ambiente. En las situaciones prácticas quizá sea necesario diseñar

una unidad de absorción para laboratorio que se pueda operar al vacío o a presiones elevadas y en un intervalo razonable de temperaturas, con objeto de aplicar el método de Danckwerts.

Sería deseable la reinterpretación de los datos existentes para los empaques de las torres comerciales con objeto de extraer los valores individuales del área de la interfase a y los coeficientes de transferencia de masa k_G y k_L^0 , para facilitar el empleo más general de los métodos de escalamiento de los experimentos de laboratorio. Al respecto se ha realizado algún progreso, como se analiza en la sección 18. En ausencia de dichos datos, es necesario operar una planta piloto o un absorbedor comercial para obtener los valores de k_G , k_L^0 y a , como lo describe Ouwerkerk (op. cit.).

Principios para el diseño riguroso del absorbedor Danckwerts y Alper [Trans. Inst. Chem. Eng., 53, 34 (1975)] han demostrado que cuando se dispone de datos adecuados para los coeficientes de la velocidad cinética de reacción los coeficientes de transferencia de masa k_G y k_L^0 , el área eficaz de la interfase por unidad de volumen a , la solubilidad física o las constantes de la ley de Henry y las difusividades eficaces de los diferentes reactivos, el diseño de una torre empacada puede calcularse a partir de los primeros principios con precisión considerable.

Por ejemplo, la ecuación de diseño de la torre empacada para un sistema diluido en el que el reactivo A de la fase gaseosa se absorbe y reacciona con el reactivo B de la fase líquida es

$$r_A a dh = \frac{L_M}{\nu_{PL}} dB_B^0 = -G_M dy_A \quad (14-146)$$

donde r_A = velocidad específica de absorción por unidad de área de la interfase; a = área de la interfase por unidad de volumen de empaque; h = altura del empaque; L_M = velocidad molar de la masa líquida; ν = número de moles del reactivo B que reaccionan con 1 mol de A; ρ_L = densidad molar promedio de la fase líquida; B_B^0 = concentración del reactivo en la fase masiva de líquido (en función de h); G_M = velocidad molar de masa en la fase gaseosa y y_A = fracción mol de A en la fase gaseosa (en función de h).

Para sistemas diluidos, se puede suponer que G_M , L_M y ρ_L son constantes y, por lo general, se supone que el área de la interfase a del empaque es constante e igual al valor que tendría sin reacción química. Esta última suposición necesita considerarse cuidadosamente, ya que los diferentes métodos para la medición de a pueden dar resultados diferentes. Sharma y Danckwerts [Br. Chem. Eng., 15(4), 522 (1970)] han revisado las diferentes técnicas para la medición de las áreas de la interfase.

Considerando las suposiciones anteriores para los sistemas diluidos, la ecuación (14-146) se puede integrar como sigue:

$$h_T = \frac{L_M}{\nu_{PL} a} \int_{B_1^0}^{B_2^0} \frac{dB_B^0}{r_A} = \frac{G_M}{a} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy_A}{r_A} \quad (14-147)$$

donde h_T = altura total del empaque y los subíndices 1 y 2 se refieren al fondo y a la parte superior del empaque de la torre, respectivamente.

La velocidad específica de absorción $r_A = r_A(c_i, B^0)$ es función de h y se puede calcular al combinar la ecuación de velocidad

$$r_A = k_L(x_i - x) = (k_L/\rho_L)(c_i - c) \quad (14-148)$$

con la ecuación del balance de materia o de la curva de operación

$$G_M(y - y_2) = (L_M/\nu_{PL})(B_2^0 - B^0) \quad (14-149)$$

y con la relación adecuada para el cálculo de la concentración en la interfase x_i del reactivo A. En la ecuación (14-148) el coeficiente de transferencia de masa k_L es el coeficiente de la reacción química, es decir, $k_L = \phi k_L^0$.

La concentración en la interfase x_i se calcula al combinar la relación de equilibrio $y_i = mx_i$ con la ecuación $k_G(y - y_i) = k_L(x_i - x)$ para obtener

$$x_i = \frac{y/m + (k_L/mk_G)x}{(1 + k_L/mk_G)} \quad (14-150)$$

De acuerdo con la ecuación k_L/mk_G es mucho mayor que la velocidad específica de absorción r_A .

Esta es la condición de fase gaseosa, que puede usarse para obtener la siguiente ecuación en un sistema diluido:

$$h_T = (G_M/\nu_{PL})$$

En el otro extremo, en la unidad, la concentración en la interfase x_i puede ser determinada mediante la relación de la velocidad específica de absorción r_A .

Fase gaseosa



FIG. 14-16 Perfiles de para un sistema con reacción química por la fase líquida y

FIG. 14-17 Efecto de Rec. Trns. Chim., 67, 56

ueda operar al vacío de temperaturas, con

s existentes para los le extraer los valores sientes de transferencia- neral de los métodos rio. Al respecto se ha ección 18. En ausen- a piloto o un absorbe- y a, como lo describe

bedor Danckwerts y han demostrado que eficientes de la velo- anferencia de masa volumen a la solubi- las difusividades efi- ome empacada puede recisión considerable. e empacada para un gaseosa se absorbe y

$$y_A \quad (14-146)$$

t unidad de área de la olumen de empaque; : la masa líquida; $v =$ con 1 mol de A; $p_L =$ = concentración del le h); $G_M =$ velocidad t mol de A en la fase

M, L_M y p_L son cons- la interfase a del em- in reacción química. dadosamente, ya que eden dar resultados [15(4), 522 (1970)] ión de las áreas de la

a los sistemas difui- sigue:

$$\frac{dy_A}{r_A} \quad (14-147)$$

ices 1 y 2 se refieren re, respectivamente. $k_2 B^0$ es función de h locidad

$$c) \quad (14-148)$$

va de operación

$$B^0) \quad (14-149)$$

concentración en la 48) el coeficiente de reacción química, es

combinar la relación $[x_i - x]$ para obtener

$$(14-150)$$

De acuerdo con la ecuación (14-150), cuando k_L es muy grande y la razón k_L/mk_G es mucho mayor que la unidad, $x_i - x = yk_G/k_L$ y la velocidad específica de absorción está definida por la ecuación,

$$r_A = k_L(x_i - x) = k_G y \quad (14-151)$$

Esta es la **condición que limita la transferencia de masa en la fase gaseosa**, que puede sustituirse en la ecuación (14-147) con objeto de obtener la siguiente ecuación para el cálculo de la altura de empaque en un sistema diluido:

$$h_T = (G_M/k_G a) \ln(y_1/y_2) = H_G \ln(y_1/y_2) \quad (14-152)$$

En el otro extremo, cuando la razón k_L/mk_G es mucho menor que la unidad, la concentración en la interfase del reactivo A se puede aproximar mediante la relación de equilibrio $x_i = y/m$, y la expresión para la velocidad específica de absorción es

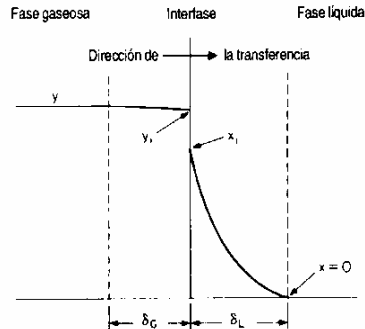


FIG. 14-16 Perfiles de concentración del soluto en las fases líquida y gaseosa para un sistema con reacción química, donde la transferencia de masa está limitada por la fase líquida y en el cual N_{HA} es mayor que 3.

$$r_A = k_L(x_i - x) = k_L(y/m - x) \quad (14-153)$$

Para las **reacciones químicas rápidas**, el reactivo A está, *por definición*, totalmente consumido en la película delgada cercana a la interfase del líquido. Por consiguiente, $x = 0$ y

$$r_A = k_L y/m = (k_L/\rho_L)c_i \quad (14-154)$$

Esto se conoce como **condición que limita la transferencia de masa en la fase líquida**, como se muestra en la figura 14-16.

Un examen de las ecuaciones (14-147) y (14-154) revela que, para reacciones químicas rápidas en que la fase líquida limita la transferencia de masa, la única cantidad desconocida es el coeficiente de transferencia de masa k_L . Por lo tanto, el problema del diseño riguroso del absorbedor se reduce a la definición de la influencia de las reacciones químicas sobre k_L . Ya que el coeficiente físico de transferencia de masa k_L se conoce para varios tipos de empaque de la torre, conviene a menudo trabajar con la relación k_L/k_L^0 , como se analiza en los siguientes párrafos.

Estimación de k_L para reacciones irreversibles En la figura 14-17 se muestra la influencia de las reacciones químicas irreversibles de primero o segundo orden sobre el coeficiente de transferencia de masa k_L , según el desarrollo de Van Krevelen y Hofvizer [Rec. Trav. Chim., 67, 563 (1948)], precisado después aún más por Perry y Pigford y por Brian y cols. [Am. Inst. Chem. Eng. J., 7, 226 (1961)].

Las reacciones de primer orden y pseudoprimer orden están representadas por la curva superior en la figura 14-17. Obsérvese que para las reacciones de primer orden, cuando el número de Hatta N_{HA} es mayor que 3, el coeficiente de velocidad k_L se puede calcular mediante la fórmula

$$k_L = \sqrt{k_1 D_A} = \sqrt{(k_2 B^0) D_A} \quad (14-155)$$

donde k_L = coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida; k_1 = coeficiente de velocidad de reacción de primer orden; $k_2 B^0$ = coeficiente de velocidad de reacción de pseudo primer orden y D_A = coeficiente de difusión del reactivo A gaseoso, en la fase líquida.

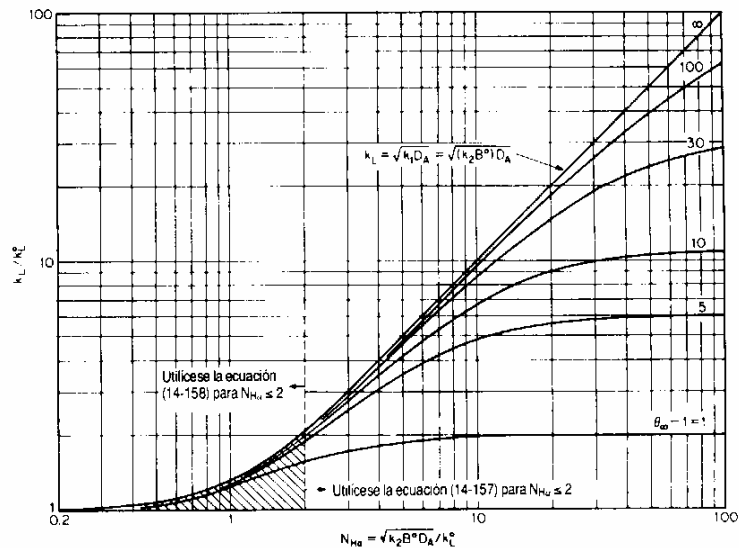


FIG. 14-17 Efecto de las reacciones químicas irreversibles sobre el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida k_L . [Adaptado de Van Krevelen y Hofvizer, Rec. Trav. Chim., 67, 563 (1948).]

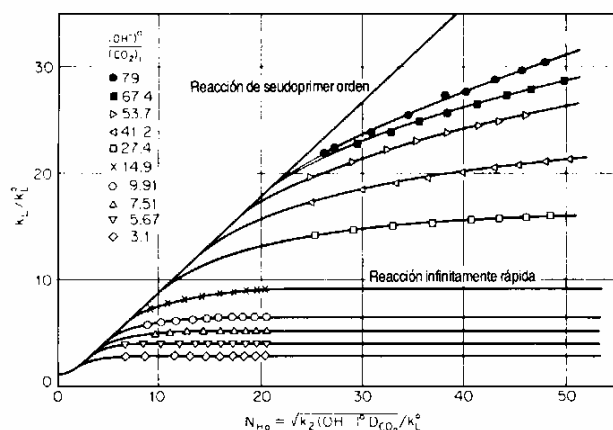


FIG. 14-18 Valores experimentales de k_L/k_L^0 para la absorción de CO_2 en soluciones de sosa cáustica a 20°C . [Datos de Nijssing y cols., *Chem. Eng. Sci.*, **10**, 58 (1959).]

Los valores de los parámetros de las curvas que aparecen en la figura 14-17 fueron definidos originalmente a partir de la teoría de película como $(D_B/D_A)(B^0/\nu C_1)$, pero después se redefinieron como resultado de la teoría de la penetración a la definición de $(\phi_\infty - 1)$, donde

$$\phi_\infty = \sqrt{D_A/D_B} + \sqrt{D_B/D_A}(B^0/\nu C_1) \quad (14-156)$$

en la cual D_B = coeficiente de difusión del reactivo B en la fase líquida y ϕ_∞ = valor de k_L/k_L^0 para grandes valores de N_{Ha} que se aproximan al infinito.

Para propósitos de diseño, toda la gráfica de la figura 14-17 puede representarse por el siguiente par de ecuaciones:

Para $N_{Ha} \geq 2$:

$$k_L/k_L^0 = 1 + (\phi_\infty - 1)\{1 - \exp[-(N_{Ha} - 1)/(\phi_\infty - 1)]\} \quad (14-157)$$

Para $N_{Ha} \leq 2$:

$$k_L/k_L^0 = 1 + (\phi_\infty - 1)\{1 - \exp[-(\phi_\infty - 1)^{-1}]\} \exp[1 - 2/N_{Ha}] \quad (14-158)$$

donde el número de Hatta N_{Ha} se define como

$$N_{Ha} = \sqrt{k_2 B^0 D_A} / k_L^0 \quad (14-159)$$

La ecuación (14-157) fue reportada por primera vez por Porter [*Trans. Inst. Chem. Eng.*, **44**(1), T25 (1966)] y la ecuación (14-158) fue obtenida por el autor.

La relación de Van Krevelen-Hoflyzer se probó experimentalmente para un sistema de segundo orden en el que el CO_2 reacciona con soluciones de NaOH o KOH . Dicha prueba experimental la realizaron Nijssing y cols. [*Chem. Eng. Sci.*, **10**, 88 (1959)], cuyos resultados para el sistema NaOH aparecen en la figura 14-18 y concuerdan perfectamente con la teoría de las reacciones de segundo orden. Los resultados del experimento se pueden describir por medio de las ecuaciones (14-156) y (14-157) cuando los valores de $\nu = 2$ y $D_A/D_B = 0.64$ se utilizan en las ecuaciones.

Por consiguiente, para reacciones químicas irreversibles y rápidas se pueden aplicar los principios del diseño riguroso del absorbedor al establecer, en primer lugar, los efectos de la reacción química sobre k_L y después, utilizar el balance de materia y las ecuaciones de velocidad adecuadas en la ecuación (14-147), para realizar la integración y calcular la altura requerida del empaque.

Para un absorbedor isotérmico que incluya un sistema diluido, en el cual ocurre una reacción química irreversible de primer orden que limita la transferencia de masa en la fase líquida, la ecuación de diseño para la torre empacada se obtiene como:

$$h_T = (mG_M / \sqrt{k_1 D_A}) \ln(y_1/y_2) \quad (14-160)$$

Para un sistema diluido, en el que la condición que limita la transferencia de masa en la fase líquida es válida y en el cual está incluida una reacción muy rápida de segundo orden y para un valor de N_{Ha} muy grande, la ecuación

$$k_L/k_L^0 = \phi_\infty = \sqrt{D_A/D_B} + \sqrt{D_B/D_A}(B^0/\nu C_1) \quad (14-161)$$

es válida y da por resultado la siguiente ecuación para calcular la altura del empaque en una torre empacada:

$$h_T = \frac{mG_M}{k_L^0 a} \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{\frac{mB^0 D_B}{\nu \rho_L D_A} + y} \quad (14-162)$$

La evaluación de la integral de la ecuación (14-162) requiere el conocimiento de la concentración masiva en la fase líquida de B en función de y . Esta relación se obtuvo por medio de un balance de materia en la torre, como lo demuestra la ecuación (14-149). Por lo general, para este cálculo se requiere integración numérica por un método de cuadratura como, por ejemplo, la regla de Simpson.

Estimación de k_L para reacciones reversibles Cuando la reacción es de la forma $A \rightleftharpoons B$, donde B es un producto no volátil y la constante de equilibrio está definida por $C_B = K_{eq} C_A$, la expresión para calcular k_L se vuelve extremadamente compleja. Un buen análisis de esta situación aparece en *Mass Transfer* por Sherwood, Pigford y Wilke (McGraw-Hill, New York, 1975, p. 317). Los tres casos límite se listan a continuación:

1. Para reacciones muy lentas:

$$\lim k_L = k_L^0 \quad (14-163)$$

$$k_1 \rightarrow 0$$

2. Para reacciones extremadamente rápidas, donde K_{eq} es muy grande,

$$\lim k_L = \sqrt{k_1 D_A} \quad (14-164)$$

$$k_1 \rightarrow \infty$$

$$K_{eq} = \infty$$

3. Para reacciones

Cuando se puede aplicar el diseño adecuado se sigue por la integración.

Algunas situaciones se analizan en:

Absorción simultánea de múltiples cantidades de absorción químicas en el reactivo en la fase líquida afectada por la selección puede complicarse.

La obra clásica al *Inst. Chem. Eng.*, **49**, más detalles. Se ofrece de la literatura sobre:

• CO_2 and H_2S .

CE244-280 (octubre 1972); Rivas y Praus

• CO_2 and SO_2 G

1 (1968); Teramoto e

• SO_2 and NO_2 . *J*

Des. Dev., **17**, 389 (1

Desorción con re

nes químicas en una

puede ser muy compl

tante proceso que lo q

al respecto es la de i

(1976)] que se recom

En la subsección "

estableció que el tien

guiente, la retención

metros más importan

ecuación (14-138) se

ción, para una reacci

que $R_A = k_{ic}$, entonc

factor importante sól

unidad. Por consiguie

reacción en la fase lí

temperatura y la rete

Introducción A p

los dispositivos que e

dustriales de absorció

ración y, en ocasiones

liza en los siguientes

(1981)] han presentad

cia de masa por unida

reactores, en relación

lumen del reactor y p

el. Los autores descri

mas de trabajo para el

seños comerciales. E

terísticas físicas con

relacionados con esto

Tanques agitados

den utilizar en los sis

3. Para reacciones extremadamente rápidas, donde K_{eq} es finita,

$$\lim_{k_L \rightarrow \infty} k_L = (1 + K_{eq})k_L^0 \quad (14-165)$$

$$K_{eq} = \text{finita}$$

Cuando se puede aplicar una de estas tres condiciones, la ecuación de diseño adecuada se obtiene por sustitución en la ecuación (14-147), seguida por la integración de la relación resultante.

Algunas situaciones más complejas que incluyen reacciones reversibles se analizan en *Mass Transfer* (ibid., pp. 336-343).

Absorción simultánea de dos gases reactivos En la absorción física de múltiples componentes la presencia de un gas no afecta las velocidades de absorción de los otros gases. Cuando están incluidas reacciones químicas en las que dos o más gases compiten por el mismo reactivo en la fase líquida, la selectividad de absorción puede verse afectada por la selección de las condiciones de diseño y la situación puede complicarse en extremo, desde el punto de vista del diseñador.

La obra clásica al respecto es la de Ramachandran y Sharma [*Trans. Inst. Chem. Eng.*, **49**, 253 (1971)] y se recomienda a quienes necesiten más detalles. Se ofrecen las siguientes referencias como un muestreo de la literatura sobre el tema:

- CO_2 and H_2S . Danckwerts y Sharma, *Chem. Eng. (London)*, **CE244-280** (octubre 1966); Onda, et al., *J. Chem. Eng. Japan*, **5**, 27 (1972); Rivas y Prausnitz, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **25**, 975 (1979).
- CO_2 and SO_2 . Goettler y Pigford, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, **28**, 1 (1968); Teramoto et al., *Int. Chem. Eng.*, **18**, 250 (1978).
- SO_2 and NO_2 . Takeuchi y Yamanaka, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 389 (1978).

Desorción con reacción química Cuando están incluidas reacciones químicas en una operación de separación, el problema de diseño puede ser muy complejo. De hecho se conoce menos sobre este importante proceso que lo que se conoce sobre la absorción. Una obra clásica al respecto es la de Shah y Sharma [*Trans. Inst. Chem. Eng.*, **54**, 1 (1976)] que se recomienda a quienes necesiten más detalles.

En la subsección "Diseño de los sistemas de absorción de gas" se estableció que el tiempo de residencia en la fase líquida y, por consiguiente, la retención de líquido, se consideran con frecuencia los parámetros más importantes de diseño para las torres de separación. Si la ecuación (14-138) se redefine para representar el proceso de separación, para una reacción en la fase líquida extremadamente lenta en la que $R_A = k_{1c}$, entonces se descubre que la retención de líquido será un factor importante sólo cuando la razón $k_1 \rho_L f_H / k_L^0 a$ es inferior a la unidad. Por consiguiente, es posible asegurarse de que la velocidad de reacción en la fase líquida no es el factor limitante al incrementar la temperatura y la retención de líquido, hasta que la razón sea mayor o

igual a la unidad. El método preferido en la actualidad consiste en basar el diseño en una experiencia comercial anterior.

Empleo de la literatura para sistemas específicos Gran cantidad de datos experimentales obtenidos en unidades de laboratorio o en torres empacadas de diámetro pequeño han sido publicadas desde el principio de la década 1940-1950. Si se desea considerar el empleo de estos datos para un sistema particular con reacción química como base para el escalamiento de un diseño comercial, se recomienda la mayor precaución en la interpretación de dichos datos para el desarrollo de los diseños comerciales, ya que extrapolaciones de este tipo de información pueden dar por resultado errores graves. La extrapolación de las temperaturas, presiones o las diferentes conversiones del reactivo en la fase líquida respecto a las utilizadas originalmente por el investigador deben considerarse con gran precaución.

La bibliografía presentada en las referencias generales al principio de esta sección son una excelente fuente de información sobre los sistemas específicos con reacción química. *Mass Transfer*, de Sherwood, Pigford y Wilke (McGraw-Hill, New York, 1975) contiene una buena bibliografía de las publicaciones clave de datos experimentales. *Gas-Liquid Reactions*, de P. V. Danckwerts (McGraw-Hill, New York, 1970) incluye una tabla de referencias en la introducción (pp. 1-5) sobre los sistemas específicos con reacción química. También, *Gas-Liquid-Solid Reactor Design*, de Y. T. Shah (McGraw-Hill, New York, 1979) contiene un buen resumen de referencias de los datos experimentales para los sistemas con reacción química en la tabla 2-3 (p. 34). Por último, *Gas Purification*, de Kohl y Riesenfeld (Gulf Publishing, Houston, 1979) presenta datos y referencias para muchos sistemas con reacción química que actualmente son de interés comercial.

Para la búsqueda de datos sobre un sistema en particular debe considerarse seriamente el servicio computarizado de búsqueda de *Chemical Abstracts*, *Engineering Index* y *National Technical Information Service* (NTIS). Aunque la computadora de NTIS sólo contiene información publicada después de 1970, se puede suponer en términos generales que la mayor parte de las publicaciones anteriores a 1970 se encuentran en las bibliografías de los artículos actuales sobre el tema.

Por lo general, los datos experimentales para el sistema CO_2 - $NaOH$ - Na_2CO_3 son bien conocidos como resultado del trabajo de muchos investigadores. Un estudio serio de los datos y la teoría para este sistema se recomienda como base para desarrollar una buena comprensión del tipo y la calidad de la información experimental que se necesita para propósitos de diseño.

Además de los datos para el CO_2 , se puede encontrar fácilmente en la literatura información para los siguientes sistemas: O_2 , Cl_2 , NH_3 , NO_2 , NO , SO_2 , SO_3 , H_2S , CO_2 , CS_2 , HCl , HBr , HCN , H_2 , $COCl_2$, PCl_3 , olefinas, dienos y vapor de agua.

OTROS TIPOS DE ABSORBEDORES DE GAS

Introducción A pesar de que las torres de platos y empacadas son los dispositivos que con más frecuencia se utilizan en los sistemas industriales de absorción de gas, otros tipos de equipo merecen consideración y, en ocasiones, pueden tener ventajas indudables, como se analiza en los siguientes párrafos. Nagel y cols. [*Int. Chem. Eng.*, **21**, 161 (1981)] han presentado una comparación del área eficaz de transferencia de masa por unidad de volumen del reactor, para todos los tipos de reactores, en relación con la disipación de potencia por unidad de volumen del reactor y por unidad de volumen del gas que pasa a través de él. Los autores describen un procedimiento para desarrollar los diagramas de trabajo para el escalamiento de los datos de planta piloto a diseños comerciales. En la sección 18 se analizan algunas de las características físicas clave y los parámetros del diseño mecánico relacionados con estos dispositivos.

Tanques agitados Los recipientes agitados mecánicamente se pueden utilizar en los sistemas que incluyen reacciones químicas, en los

que primero se absorbe el gas, que después reacciona con un componente en solución. Los tanques agitados son especialmente ventajosos cuando ocurren reacciones muy lentas en la fase líquida, que requieren mucho más tiempo de residencia del líquido que el que se puede proporcionar en forma conveniente en un absorbedor tipo torre. Los tanques agitados también presentan ventajas cuando existen grandes efectos de calor, debido a las velocidades relativamente altas de transferencia de calor que se pueden alcanzar, si se emplean superficies inmersas con agitación. Por lo general, los reactores agitados están diseñados para lograr un retromezclado completo de las fases líquida y gaseosa, de tal manera que las ventajas del flujo a contracorriente se pierden y la operación en etapas puede ser necesaria.

Debido a los valores relativamente elevados de $k_L^0 a$ que se pueden obtener para algunas aplicaciones, los absorbedores agitados tienen cierta ventaja en dimensiones y consumo de energía sobre las torres empacadas, pero están limitados por un paso muy reducido de gas,

sistema diluido, en el primer orden que limita la ecuación de di-

$$y_2 \quad (14-160)$$

que limita la transferencia el cual está incluida un valor de N_{H_2} muy

$$(B^0/v_{L_1}) \quad (14-161)$$

para calcular la altura

$$\frac{y}{B^0 + y} \quad (14-162)$$

$$B^0 + y$$

62) requiere el conocimiento de B en función de la materia en la. Por lo general, para un método de cua-

Cuando la reacción volátil y la constante presión para calcular análisis de esta situación, Pigford y Wilke casos límite se listan

$$(14-163)$$

nde K_{eq} es muy gran-

$$(14-164)$$

inferior a 0.05 m/s (10 ft/min), que es aproximadamente la velocidad de ascensión de las burbujas de gas en el líquido. El parámetro clave de diseño es la retención de gas en fracción volumen ϵ , porque el diámetro de la burbuja d_b y el coeficiente k_L^0 no varían mucho y $k_L^0 a$ depende básicamente de a , que para burbujas esféricas está definido como $a = 6 \epsilon / d_b$. La retención de gas excede en raras ocasiones el valor de 0.3 a 0.4. Sideman y cols. [Ind. Eng. Chem., 58(7), 32 (1966)] efectúan una excelente revisión de este tema. Uchida y cols. [Can. J. Chem. Eng., 56, 690 (1978)] analizan la teoría de la absorción de gas en reactores de tanque agitado y presentan datos experimentales sobre la absorción de SO_2 en un precipitado de piedra caliza. En este caso debe considerarse la resistencia a la transferencia de masa entre el líquido y las partículas sólidas, además de las resistencias que normalmente se encuentran en las fases líquida y gaseosa.

Torres rociadas Un reactor de torre rociada es similar a los de tanque agitado, con excepción de que la eficiencia de transferencia de masa y calor es más baja. Por lo general, las torres rociadas son más económicas que los reactores agitados, para servicio de alta presión, debido al costo elevado de los sellos mecánicos para los agitadores en los tanques de alta presión.

En los reactores rociados, el mezclado en la fase líquida será completo, incluso cuando la razón altura a diámetro sea tan grande como 10:1, y normalmente, como primera aproximación se puede suponer que el gas asciende con flujo tapón. El tiempo de contacto del gas está regulado por la velocidad de las burbujas ascendentes y, en consecuencia, las velocidades de paso del gas son relativamente bajas, en comparación con los absorbedores de gas tipo torre de platos o empacada. Al igual que en los tanques agitados, k_L^0 varía poco en relación con las condiciones de operación y $k_L^0 a$ depende básicamente de a , la cual varía en forma considerable.

Juvekar y Sharma [Trans. Inst. Chem. Eng., 55, 77 (1977)] analizan y comparan las relaciones teóricas de diseño para los contactores de burbuja en columna con las de los absorbedores tipo torre de platos o empacada. Un excelente análisis de las consideraciones incluidas en el diseño de los reactores comerciales con gas rociado lo presentaron H. W. Prengle Jr. y N. Barona en un artículo sobre la oxidación en fase líquida de los hidrocarburos (Hydrocarbon Process, November 1970, pp. 159-175). Más recientemente, Deckwer [Int. Chem. Eng., 19, 21 (1979)] analizó el modelado y escalamiento de los reactores de burbuja en columna.

Sharma y Mashelkar [Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 28 (1968)] presentan los datos experimentales sobre la absorción de CO_2 en varias soluciones reactivas en un reactor de burbuja en columna. Akita y Yoshida [Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 12, 76 (1973)] reportan sobre los amplios estudios realizados en la absorción de gas con columnas de burbujeo cuyos diámetros varían entre 0.15 y 0.60 m, con alturas de líquido aereado hasta de 3 m, utilizando un solo rociador de orificio de 0.5 cm.

Torres o cámaras de rocío En la actualidad, los absorbedores de rocío se aplican en escala comercial a los sistemas para la eliminación del SO_2 presente en los gases de combustión de la caldera, que salen de las grandes centrales de generación de energía operadas con carbón. Los absorbedores de rocío son particularmente ventajosos cuando se requiere una baja caída de presión y cuando materia en forma de partículas puede estar contenida en la corriente de entrada de gas. Por lo general, no existe material de empaque en un absorbedor de rocío.

Los tiempos de residencia de la fase líquida en los absorbedores de rocío son muy pequeños, del orden de 1 a 10 s, al igual que los tiempos de contacto del gas. Por lo tanto, los absorbedores de rocío están limitados por una absorción relativamente fácil y se pueden aplicar, en especial, a los sistemas en que la velocidad de transferencia está limitada por la transferencia de masa en la fase gaseosa. Esta condición existe cuando la resistencia en la fase líquida es despreciable y la contrapresión del soluto sobre el líquido es pequeña (existe alta solubilidad).

El área superficial para la transferencia de masa entre las fases de gas y líquido está relacionada con el volumen total de retención de líquido por unidad de volumen de la cámara de rocío y con el diámetro

medio de Sauter d_s de las gotas de rocío. El diámetro medio de Sauter se define en términos de la razón del área total de superficie de líquido, generada dentro del absorbedor dividido entre el volumen total de líquido rociado, es decir,

$$\frac{(\text{Superficie de líquido generada/tiempo})}{(\text{Volumen de líquido rociado/tiempo})} = \frac{6}{d_s} \quad (14-166)$$

Cuando se incluye el efecto producido por la retención de líquido, la razón de la superficie de líquido al volumen dentro de una cámara vertical a contracorriente o un absorbedor horizontal de rocío con flujo transversal se define mediante la ecuación

$$a = (Q_L/A_L)(6/u_L d_s) \quad (14-167)$$

donde a = razón de la superficie al volumen dentro de la cámara; Q_L = velocidad de inyección del líquido; A_L = área total de la sección transversal de la cámara, perpendicular a la dirección de flujo del líquido; d_s = diámetro medio de Sauter y u_L = velocidad promedio de las gotas individuales de líquido en dirección vertical.

A pesar de que las toberas de rocío pueden crear áreas de líquido muy elevadas cerca de la tobera, el área superficial se suele reducir rápidamente debido al mecanismo de coalescencia de la gota, en el que las gotitas se unen para formar gotas más grandes. Por consiguiente, el valor correcto del diámetro medio de Sauter a utilizar en la ecuación (14-167) es un promedio en todo el volumen de la cámara y no el valor local medido en las cercanías de las toberas.

En las torres verticales de rocío el gas fluye hacia arriba en forma vertical y el líquido se rocía hacia abajo, en las diferentes estaciones dentro de la torre, así como de los lados. En estas torres, la razón altura a diámetro en la sección de rocío suele ser baja (del orden de 2:1) y, por lo general, la velocidad del gas no puede exceder aproximadamente los 2.3 m/s (7.5 ft/s), porque se presenta un arrastre excesivo de gotitas muy finas de líquido a velocidades más elevadas. El gas tiende a un retromezclado completo en una torre vertical debido al arrastre de gas por la acción de los rocíos. La ecuación de diseño correcta para un sistema en el que la transferencia de masa está limitada por la fase gaseosa en una torre vertical de rocío es, en consecuencia,

$$y_2/y_1 = 1/(1 + N_G) \quad (14-168)$$

donde y_1 y y_2 son las fracciones mol de soluto en la fase gaseosa en el fondo y la parte superior de la torre, respectivamente, y N_G representa el número de unidades de transferencia de masa en la fase gaseosa, que está definido por la ecuación

$$N_G = k_G a V / n_G \quad (14-169)$$

donde k_G = coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa; a = razón superficie a volumen dentro de la torre; V = volumen total de la sección de rocío y n_G = velocidad del gas.

Mehta y Sharma [Br. Chem. Eng., 15, 1440 y 1556 (1970)] reportan sobre las mediciones realizadas en una pequeña cámara vertical de rocío, al igual que Pigford y Pyle [Ind. Eng. Chem., 43(7), 1649 (1951)]. H. N. Head [National Technical Information Service (NTIS), PB-274,544 (U.S. Department of Commerce, September 1977)] informó sobre las pruebas de comportamiento a escala piloto, en una cámara vertical de rocío, para la eliminación de SO_2 . Un resumen breve de estas pruebas aparece en el informe de la Environmental Protection Agency EPA 625/2-76-010 (1976).

En las cámaras horizontales de rocío con flujo transversal, el gas pasa horizontalmente a través de un tubo de sección transversal circular o rectangular. El líquido se rocía verticalmente hacia abajo en forma perpendicular a la dirección del flujo de gas y, en ocasiones, por los lados de la cámara. Las velocidades permitidas de gas en las cámaras horizontales con flujo transversal son más elevadas que en las de flujo vertical, y suelen ser aproximadamente de 7 m/s (23 ft/s). El gas se encuentra bien mezclado en forma radial, por la acción de los rociadores, en las cámaras con flujo transversal, pero no en forma axial (en la dirección del flujo de gas). La ecuación de diseño para un sistema en

que la transferencia en la cámara de rocío con:

donde todos los símbolos son los mismos que en las ecuaciones (14-168) y (14-169).

La comparación de los absorbedores horizontales y verticales. Por ejemplo, para una unidad vertical se observase que, para los absorbedores horizontales, el coeficiente de transferencia de masa por unidad de volumen total de una cámara es significativamente menor.

Edwards y Huang algunos de los principios de diseño para el flujo transversal en el trabajo de Ed. Engineers, Houston la patente U.S. Número 2,811,111 describen los conceptos de flujo transversal.

Depuradores Verren para la eliminación de la absorción de gas y el líquido se remoción fracción mol $(1 - y_1/y_2)$ y está

En las aplicaciones encuentran, hasta el flujo de gas y líquido se remoción fracción mol $(1 - y_1/y_2)$ y está

Eliminación de la absorción de gas y el líquido se remoción fracción mol $(1 - y_1/y_2)$ y está

donde la eficiencia $E = (y_1 - y_2) / (y_1 - y_2^*)$

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1 = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2 = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.

y_1^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte inferior de la torre.

y_2^* = concentración de gas en el líquido en equilibrio con el gas en la parte superior de la torre.



FIG. 14-19 Diagrama en el mismo sentido.

netro medio de Sauter
superficie de líquido,
el volumen total de lí-

$$= \frac{6}{d_s} \quad (14-166)$$

retención de líquido,
dentro de una cámara
total de rocío con flujo

$$(14-167)$$

tro de la cámara: Q_L =
al de la sección trans-
n de flujo del líquido;
promedio de las gotas

r áreas de líquido muy
suele reducir rápida-
la gota, en el que las
Por consiguiente, el
utilizar en la ecuación
la cámara y no el valor

hacia arriba en forma
diferentes estaciones
torres, la razón altura
el orden de 2:1) y, por
aproximadamente los
excesivo de gotitas
as. El gas tiende a un
bido al arrastre de gas
no correcta para un
limitada por la fase
secuencia,

$$(14-168)$$

la fase gaseosa en el
ente, y N_G representa
en la fase gaseosa, que

$$(14-169)$$

en la fase gaseosa; a
 V = volumen total de

1556 (1970)) reportan
cámara vertical de ro-
43(7), 1649 (1951)).
Service (NTIS), PB-
mber 1977)) informó
piloto, en una cámara
Un resumen breve de
ronmental) Protection

jo transversal, el gas
ción transversal circu-
te hacia abajo en for-
en ocasiones, por los
de gas en las cámaras
das que en las de flujo
s (23 ft/s). El gas se
cción de los rociado-
en forma axial (en la
bo para un sistema en

que la transferencia de masa está limitada por la fase gaseosa en una
cámara de rocío con flujo transversal es

$$y_2/y_1 = \exp(-N_G) \quad (14-170)$$

donde todos los símbolos son idénticos a los definidos en las ecuacio-
nes (14-168) y (14-169).

La comparación de las ecuaciones (14-168) y (14-170) indica que,
para una especificación de eliminación de soluto, por ejemplo, 90%,
los absorbedores horizontales con flujo transversal requieren, en teoría,
menos unidades de transferencia de masa que los absorbedores
verticales. Por ejemplo, la unidad horizontal requiere, en teoría, 2.3
unidades para una eliminación de 90% de soluto, en tanto que para una
unidad vertical se necesita un valor de $N_G = 9$. En consecuencia, debe
observarse que, para las mismas eliminaciones de soluto e iguales valo-
res del coeficiente volumétrico de transferencia de masa $k_G a$, el vo-
lumen total de una cámara horizontal de rocío con flujo transversal es
significativamente menor que el de una torre vertical de rocío.

Edwards y Huang [Chem. Eng. Prog., 73(8), 64 (1977)] analizan
algunos de los principios del diseño de los absorbedores horizontales
con flujo transversal. Datos y análisis adicionales se pueden encontrar
en el trabajo de Edwards y Huang (American Institute of Chemical
Engineers, Houston, marzo 1977, MS No. 9127, Lib. Ref. 83N) y en
la patente U.S. Núm. 4 269 812 (mayo 26, 1981), en los cuales se ana-
lizan los conceptos básicos de diseño de los depuradores horizontales
con flujo transversal.

Depuradores Venturi Por lo general, estos depuradores se prefie-
ren para la eliminación de partículas de una corriente de gas, en opo-
sición a la absorción de vapores solubles; sin embargo, una atomización
eficiente del líquido y un buen contacto entre el gas y el líquido son
características importantes de estos dispositivos. La eficiencia mejo-
rada de contacto en un depurador Venturi se obtiene a expensas de una
caída de presión relativamente grande en el lado del gas y, en conse-
cuencia, hay un consumo de energía mayor en comparación con un
absorbedor de rocío.

En las aplicaciones de absorción de gas, los depuradores Venturi se
encuentran, hasta cierto punto, limitados por la naturaleza concurrente
del flujo de gas y líquido. En la figura 14-19 aparece el diagrama de
diseño característico de un absorbedor de flujos paralelos, en el cual el
gas y el líquido se alimentan por la parte superior de la unidad. La
remoción fraccionaria de soluto para un sistema diluido se define co-
mo $(1 - y_1/y_2)$ y está dada por la ecuación

$$\text{Eliminación} = E = (1 - m x_2 / y_2) / (1 + m G_M / L_M) \quad (14-171)$$

donde la eficiencia de transferencia de masa E se define como

$$E = (y_2 - y_1) / (y_2 - y_1^*) = 1 - e^{-N_G} \quad (14-172)$$

y

$$N_G = (K_G a R T / p_T) t_c \quad (14-173)$$

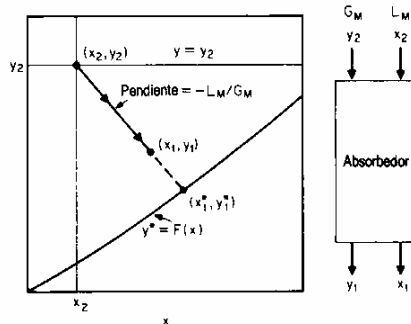


FIG. 14-19 Diagrama de diseño para un absorbedor con flujos paralelos en el mismo sentido.

donde N_G = número de unidades totales de transferencia de masa en la
fase gaseosa; $K_G a$ = coeficiente volumétrico global de transferencia
de masa en la fase gaseosa, para sistemas diluidos; R = constante del
gas; T = temperatura del gas; p_T = presión total, y t_c = tiempo de con-
tacto eficaz del gas y el líquido.

De acuerdo con la figura 14-19, la eliminación máxima de soluto en
un depurador Venturi es equivalente a la de una etapa de equilibrio. La
razón de la eficiencia de transferencia de masa E determina hasta dón-
de puede desplazarse el proceso la línea de operación hacia la de equili-
brio, y está relacionada directamente con el número de unidades de
transferencia de masa en la fase gaseosa por medio de la ecuación (14-
172). El número de unidades de transferencia que se puede lograr en
forma característica en un depurador Venturi está en el intervalo de N_G
= 1 a $N_G = 2$.

H. N. Head [National Technical Information Service (NTIS), PB-
274 544 (U.S. Dept. of Commerce, September 1977)] ha reportado
sobre las pruebas de comportamiento a escala piloto de un depurador
Venturi para la eliminación de SO_2 . Una obra definitiva sobre el tema
del diseño de los depuradores Venturi es la de Yung, Calvert y Barba-
rika [NTIS, PB-271, 515 (U.S. Dept. of Commerce, agosto 1977)].

Absorbedores de película descendente Estos dispositivos son im-
portantes en las aplicaciones comerciales en las que el calor liberado
durante la absorción es elevado y se determina el empleo de una super-
ficie de transferencia de calor adyacente al líquido. El arreglo usual
consiste en hacer que el flujo del absorbente líquido descienda en for-
ma de película dentro de los tubos de un intercambiador de calor cuyo
haz esté orientado verticalmente, con el flujo de refrigerante en el lado
de la cubierta. El gas de alimentación se puede introducir por la parte supe-
rior (flujo paralelo) o por el fondo (contracorriente) del intercambiador
de calor. Un problema difícil de diseño es la distribución del líquido en
forma uniforme en los perímetros superiores de la gran cantidad de tubos
en la parte superior del intercambiador, porque la desviación del gas es un
aspecto importante si se requiere una eliminación grande de soluto.

Al diseñar una unidad de película descendente vale la pena verificar
el incremento máximo posible de temperatura en la película de líqui-
do, mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta T_{\max} = (-\Delta H)(k_G/h)(y - y_1)_{\max} \quad (14-174)$$

donde $\Delta T_{\max}$ = incremento máximo de temperatura en la película de
líquido; k_G = coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa;
 h = coeficiente de transferencia de calor; $-\Delta H$ = calor de absorción del
soluto, y $(y - y_1)_{\max}$ = fuerza de impulso máxima en la fase gaseosa
dentro del aparato.

Si el incremento de temperatura calculado por la ecuación (14-174)
es pequeño se pueden utilizar los métodos de diseño clásicos, como,
por ejemplo, el isotérmico o el adiabático, para las torres empacadas,
considerando el incremento de temperatura que existirá en el refrige-
rante (lado de la coraza) del intercambiador.

La razón superficie a volumen para un absorbedor de película descen-
dente se define como $a = 4/d_s$. Para un tubo de 25 mm (1 in) de
diámetro interno, la razón superficie a volumen es 160 m^{-1} (49 ft^{-1}),
que es bastante grande en comparación con los otros tipos de disposi-
tivos de absorción de gas. El valor $k_G a$ para un número de Reynolds
en la fase gaseosa de 10 000 en un tubo de 25 mm es aproximadamente
 $0.223 \text{ kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$ es decir, $[(50 \text{ lb} \cdot \text{mol})/(\text{h} \cdot \text{ft}^3)]$.

Al determinar el diseño de un absorbedor de película descendente
es necesario comprobar las restricciones de inundación, caída de pre-
sión y rompimiento de la película. La última condición es función del
flujo local de calor y puede dar por resultado la formación de remolinos
en el tubo, alternados con áreas secas en las paredes del tubo.

Hikita y cols. [J. Chem. Eng. Japan, 11, 96 (1978)] y [Can. J. Chem.
Eng., 57, 578 (1979)] han publicado dos excelentes estudios teóricos
y experimentales sobre columnas con paredes húmedas con flujos pa-
raleslos y a contracorriente. El libro Mass Transfer de Sherwood, Pig-
ford y Wilke (McGraw-Hill, New York, 1975) contiene un buen aná-
lisis (pp. 203-214). Guerrero y King [Hydrocarbon Process., 53(1),
131 (1974)] describen una interesante aplicación comercial de un ab-
sorbedor de película descendente y un procedimiento para su diseño.

Extracción líquido-líquido

Lanny A. Robbins, Ph. D., Research Scientist, Dow Chemical Company; Member,
American Institute of Chemical Engineers, Sigma Xi

INTRODUCCIÓN		
Empleos de la extracción líquido-líquido	15-3	Cálculo de las unidades de transferencia de masa a
Definiciones	15-4	contracorriente
		Ejemplo 5
		15-19
		Eficiencia de la etapa y la altura de una etapa teórica
		o unidad de transferencia
		15-19
		Etapas de fraccionamiento
		15-20
		Transferencia de calor líquido-líquido a
		contracorriente
		15-21
EQUILIBRIOS DE FASES		
Coefficientes de distribución	15-5	REFERENCIAS GENERALES: Foust, Wenzel, Clump, Maus, y An-
Diagramas de fases	15-5	derson, <i>Principles of Unit Operations</i> , 2d. ed., Wiley, New York,
Bases termodinámicas de los equilibrios		1980. Hanson, <i>Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction</i> , Per-
líquido-líquido	15-7	gamon, New York, 1971. Schweitzer, <i>Handbook of Separation Te-</i>
Ejemplo 1	15-7	<i>chniques for Chemical Engineers</i> , McGraw-Hill, New York, 1979.
Interacciones del enlace de hidrógeno	15-7	Sorenson y Arlt, <i>Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection</i> , DE-
Datos experimentales de equilibrio	15-8	CHEMA, Frankfurt, Germany, 1979. Treybal, <i>Liquid Extrac-</i>
Propiedades deseables del disolvente	15-8	<i>tion</i> , 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1963. Treybal, <i>Mass-Transfer Operations</i> , 3d ed., McGraw-Hill, New York,
		1980. Wisniak y Tamir, <i>Liquid-Liquid Equilibrium and</i>
		<i>Extraction: A Literature Source Book</i> , part A, Else-
		vier, Amsterdam, 1981.
MÉTODOS DE CÁLCULO		
Etapas sencillas	15-15	
Etapas teóricas con flujo transversal	15-15	
Etapas teóricas a contracorriente	15-15	
Método del triángulo recto	15-15	
Ejemplo 2	15-16	
Métodos abreviados	15-16	
Ejemplo 3	15-17	
Ejemplo 4	15-18	

15-2 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

Nomenclatura

Símbolo	Definición	Símbolo	Definición
a	Área de transferencia de masa por unidad de volumen de la torre	t	Temperatura de la fase fría (extracto)
A^*	Actividad del soluto	T	Temperatura de la fase caliente (refinado)
A_t	Área de la sección transversal de la torre	U_o	Coefficiente global de transferencia de calor
C	Capacidad calorífica	W	Peso (o velocidad de flujo de masa) de la fase o corriente de lavado
E	Peso (o velocidad de flujo de masa) del extracto	W'	Peso (o velocidad de flujo de masa) del disolvente de lavado exclusivamente
E'	Peso (o velocidad de flujo de masa) del disolvente de extracción considerado sólo en el extracto	x	Fracción en peso del soluto en la fase de alimentación (refinado)
$\mathcal{E}$	Factor de extracción (pendiente de la línea de equilibrio/pendiente de la línea de operación)	x^*	Fracción mol de soluto en la fase de alimentación (refinado)
F	Peso (o velocidad de flujo de masa) de la alimentación	X	Peso de soluto/peso del disolvente de alimentación, en la fase de alimentación (refinado)
F'	Peso (o velocidad de flujo de masa) del disolvente de alimentación considerado sólo en la alimentación	y	Fracción en peso de soluto en la fase del extracto
HETS	Altura equivalente a una etapa teórica	y^*	Fracción mol de soluto en la fase del extracto
H_s	Altura de una unidad de transferencia atribuida a la fuerza impulsora, en la fase del extracto	Y	Peso de soluto/peso del disolvente de extracción en el extracto
H_{or}	Altura de una unidad de transferencia, basada en la fuerza impulsora global en las concentraciones del refinado	z	Fracción en peso de soluto
H_r	Altura de una unidad de transferencia, atribuida a la fuerza impulsora en la fase del refinado	Símbolos griegos	
k	Coefficiente de transferencia de masa	α	Factor de separación relativa (selectividad)
K	Coefficiente de distribución en fracciones en peso	γ	Coefficiente de actividad del soluto
K^*	Coefficiente de distribución en fracciones mol	1, 2, Subíndices	
K'	Coefficiente de distribución en coordenadas de Bancroft (razón de pesos)	e	Corriente que sale de la etapa 1, 2, etc.
m	Pendiente de la línea de equilibrio, en coordenadas de Bancroft	f	Fase o corriente de extracto
N	Número de etapas teóricas (de equilibrio)	r	Fase o corriente de alimentación
N_{ok}	Número de unidades de transferencia de calor, basado en la fase caliente	s	Fase o corriente de refinado
N_{or}	Número de unidades de transferencia de masa, basado en la fuerza global de impulso, en la concentración de refinado	m	Fase o corriente del disolvente de extracción
R	Peso (o velocidad de flujo de masa) del refinado	Δ	Mezcla
R'	Peso (o velocidad de flujo de masa) del disolvente de alimentación considerado sólo en el refinado	Superíndices	
S	Peso (o velocidad de flujo de masa) de la corriente del disolvente de extracción	A	Caso A
S'	Peso (o velocidad de flujo de masa) del disolvente de extracción, exclusivamente	B	Caso B
		C	Caso C

La extracción líquida en solución mediante este proceso se conoce con disolvente; sin confusión, porque el soluble contenida en

Ya que la extracción de una fase líquida a puede realizar en va transferencia de un co líquido inmiscible. Un impureza contenida orgánico. Esto es similar masa de una fase a luto) se puede mejorar de alimentación o la disolvente de extracción química para mejorar una solución cáustica hidrocarburos. Un α quido se utiliza en un Un disolvente prima solutos presentes en tilación) y un disolvente del segundo soluto (s

EMPLEOS DE LA

La extracción líquida tilación no es práctica más práctica que la componentes se en económica que la d pureza disuelta en e tiva del soluto respo por Robbins [Chen líquido-líquido fue que la adsorción e pretratamiento para del tratamiento biol

En otros casos, los como, por ejemplo, las sales minerales, de separación más el go, el empleo potenc antes de considerar l caso de extracción n ción del disolvente,

Varios ejemplos c ces desde el punto d acético a partir del acetato de etilo, cor (1963)], o la recuper be Lauer, Littlewoo acetato de butilo o kauf, 12, 517 (196 cribe Scheibel [L (eds.), Separation cap. 3]. El disolvent ventiza, mediante s te de extracción pue

INTRODUCCIÓN

La extracción líquido-líquido es un proceso para separar componentes en solución mediante su distribución en dos fases líquidas inmiscibles. Este proceso se conoce también como extracción líquida o extracción con disolvente; sin embargo, este último término puede prestarse a confusión, porque también se aplica a la lixiviación de una sustancia soluble contenida en un sólido.

Ya que la extracción líquido-líquido involucra transferencia de masa de una fase líquida a una segunda fase líquida inmiscible, el proceso se puede realizar en varias formas. El ejemplo más sencillo involucra la transferencia de un componente de una mezcla binaria a una segunda fase líquida inmiscible. Un ejemplo es la extracción líquido-líquido de una impureza contenida en el agua de desperdicio mediante un disolvente orgánico. Esto es similar al agotamiento o absorción en la que se transfiere masa de una fase a otra. La transferencia del componente disuelto (soluto) se puede mejorar por la adición de agentes "desaladores" a la mezcla de alimentación o la adición de agentes "formadores de complejos" al disolvente de extracción. En algunos casos se puede utilizar una reacción química para mejorar la transferencia como, por ejemplo, el empleo de una solución cáustica acuosa, para extraer fenólos de una corriente de hidrocarburos. Un concepto más complicado de la extracción líquido-líquido se utiliza en un proceso para separar completamente dos solutos. Un disolvente primario de extracción se utiliza para extraer uno de los solutos presentes en una mezcla (en forma similar al agotamiento en destilación) y un disolvente lavador se utiliza para depurar el extracto libre del segundo soluto (semejante a la rectificación en destilación).

EMPLEOS DE LA EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

La extracción líquido-líquido se utiliza principalmente cuando la destilación no es práctica o su empleo es demasiado costoso. Puede ser más práctica que la destilación cuando la volatilidad relativa de dos componentes se encuentra entre 1.0 y 1.2. También puede ser más económica que la destilación o la separación con vapor de una impureza disuelta en el agua de desperdicio cuando la volatilidad relativa del soluto respecto al agua es menor que 4. En un caso, analizado por Robbins [*Chem. Eng. Prog.*, 76 (10), 58 (1980)], la extracción líquido-líquido fue más atractiva, desde el punto de vista económico, que la adsorción en lechos de carbón o resina como un proceso de pretratamiento para la destoxificación del agua de desperdicio antes del tratamiento biológico.

En otros casos, los componentes a separar pueden ser sensibles al calor, como, por ejemplo, los antibióticos, o relativamente no volátiles, como las sales minerales, y la extracción líquido-líquido puede ser el proceso de separación más eficaz desde el punto de vista económico. Sin embargo, el empleo potencial de la destilación debe evaluarse cuidadosamente antes de considerar la extracción líquido-líquido. Por lo general, un proceso de extracción requiere: 1) extracción líquido-líquido; 2) recuperación del disolvente, y 3) desolventización del refinado.

Varios ejemplos de los procesos de extracción líquido-líquido eficaces desde el punto de vista de costos incluyen la recuperación del ácido acético a partir del agua (véase la Fig. 15-1) utilizando éter etílico o acetato de etilo, como lo describe Brown [*Chem. Eng. Prog.*, 59(10), 65 (1963)], o la recuperación de los fenólos a partir del agua, como lo describe Lauer, Littlewood y Butler [*Iron Steel Eng.*, 46(5), 99 (1969)], con acetato de butilo o éter isopropílico, como lo describe Wurm [*Glückauf*, 12, 517 (1968)], o con metil isobutil cetona, como lo describe Scheibel [*Liquid-Liquid Extraction* en Perry & Weissburg (eds.), *Separation and Purification*, 3d ed., Wiley, New York, 1978, cap. 3]. El disolvente se recupera por destilación y el refinado se desolventiza, mediante separación con vapor. En algunos casos, el disolvente de extracción puede tener un punto de ebullición más elevado que el

soluto, para lograr un consumo reducido de energía, pero una acumulación de componentes pesados en el disolvente recirculado puede crear otro problema.

El proceso Udex (véase la Fig. 15-2) es un proceso de fraccionamiento líquido-líquido eficaz desde el punto de vista económico para la separación de aromáticos contenidos en alifáticos, como lo describe Grote [*Chem. Eng. Prog.*, 54(8), 43 (1958)]. En este proceso, el disolvente de extracción, dietilén o trietilenglicol, se recupera por destilación con vapor y las corrientes de refinado y extracto se desolventizan por la extracción con agua. Modificaciones subsiguientes al proceso descritas por Symoniak, Ganju y Vidueira [*Hydrocarbon Process.*, 139 (Septiembre 1981)] utilizan tetraetilenglicol como disolvente de extracción y una mezcla de alifáticos ligeros y benceno como disolvente lavador del extractor principal. El condensado de agua procedente de la destilación con vapor se utiliza para extraer el disolvente de extracción residual en las corrientes de refinado y extracto, de tal manera que se elimine la destilación para el secado del disolvente de extracción.

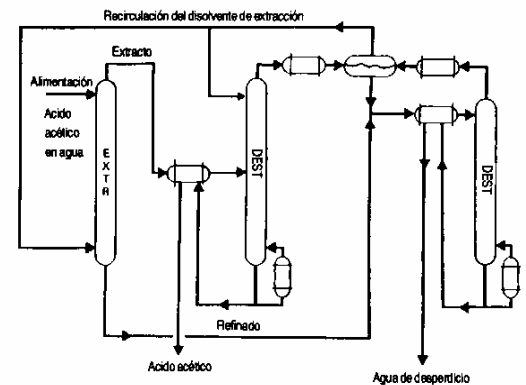


FIG. 15-1 Extracción con disolvente del ácido acético en agua.

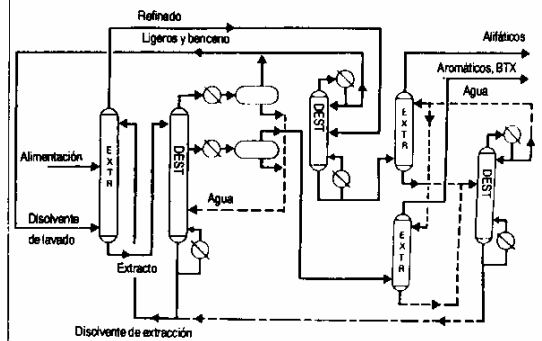


FIG. 15-2 Proceso Udex.

15-4 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

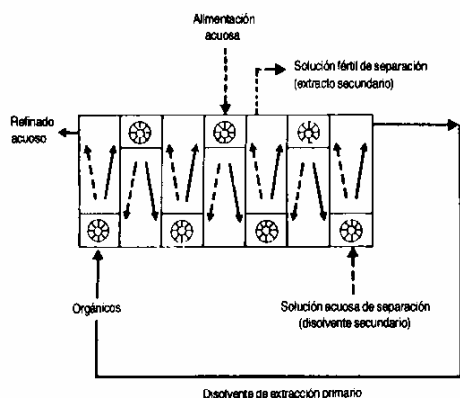


FIG. 15-3 Extracción líquido-líquido del uranio.

Los sólidos son eliminados del disolvente de extracción recirculado mediante filtración, en tanto que los ácidos y componentes pesados se eliminan por medio de un lecho adsorbente de sólidos. Otros procesos similares a éste utilizan sulfolan (tetrahidrotiofeno 1, 1 dióxido) o NMP (*N*-metil-pirolidona) como disolvente de extracción.

Otro ejemplo de extracción líquido-líquido eficaz desde el punto de vista económico es el utilizado para la recuperación de uranio de los licores de lixiviación del mineral (véase la Fig. 15-3). En este caso, los disolventes, fosfatos de alquilo en queroseno, se recuperan por extracción líquido-líquido utilizando una solución separadora y el refinado no requiere desolventización, porque la solubilidad de los disolventes en agua es extremadamente bajo. La mayor parte de la pérdida del disolvente ocurre debido al arrastre de gotas pequeñas en el agua. La utilidad económica de un proceso de extracción líquido-líquido depende básicamente del disolvente seleccionado y de los procedimientos utilizados para la recuperación del disolvente y la desolventización del refinado. Después de considerar estos aspectos, la selección y el diseño de un dispositivo o montaje de extracción se puede considerar desde la perspectiva adecuada.

DEFINICIONES

La **alimentación** a un proceso de extracción líquido-líquido es la solución que contiene los componentes a separar. El componente líquido principal en la corriente de alimentación se conoce como **disolventes de alimentación**. Los componentes menores presentes en la solución se conocen a menudo como **solutos**. El **disolvente de extracción** o

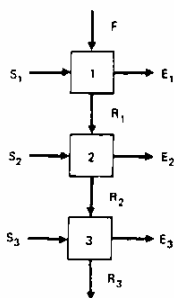


FIG. 15-4 Extracción con flujo transversal.

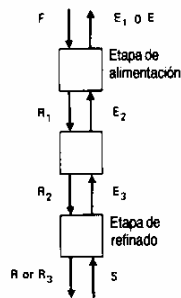


FIG. 15-5 Extracción a contracorriente.

simplemente el **disolvente** es el líquido inmiscible que se agrega al proceso con objeto de extraer uno o varios solutos de la corriente de alimentación. La fase disolvente de extracción que sale de un contactor líquido-líquido se llama **extracto**. El **refinado** es la fase líquida que queda de la corriente de alimentación después de hacer contacto con la segunda fase. El **disolvente lavador** es el líquido agregado a un proceso de fraccionamiento líquido-líquido para lavar o enriquecer la pureza del soluto en la fase del extracto.

Una **etapa teórica** o **de equilibrio** es un dispositivo o combinación de dispositivos que realiza el efecto de mezclar íntimamente dos líquidos inmiscibles hasta alcanzar las concentraciones de equilibrio y, después, se separan físicamente las dos fases en dos capas claras. La **extracción con flujo transversal** (Fig. 15-4) es una cascada o una serie de etapas en las que el refinado *R* procedente de una etapa de extracción hace contacto con disolvente fresco adicional *S* en la etapa subsecuente.

La **extracción a contracorriente** (Fig. 15-5) es un método de extracción en el cual el disolvente de extracción entra a la etapa o extremo de la extracción más alejado de la corriente de alimentación *F* y las dos fases pasan a contracorriente entre sí. El objetivo es la transferencia de uno o más componentes de la solución de alimentación *F* hacia el extracto *E*. Cuando se utiliza un **contactor de etapa**, las dos fases se mezclan con las gotitas de una fase suspendidas en la otra, pero las fases se separan antes de salir de cada etapa. Cuando se utiliza un **contactor diferencial**, una de las fases puede permanecer dispersa en for-

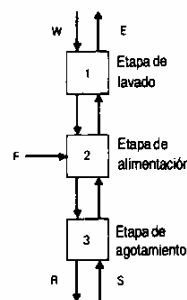


FIG. 15-6 Fraccionamiento líquido-líquido

ma de gotitas en todo el contactor, a medida que las fases pasan a contracorriente. Luego se permite la coalescencia de la fase dispersa, al final del dispositivo, antes de descargarla.

El **fraccionamiento líquido-líquido** o **extracción fraccionaria** (Fig. 15-6) es un método complicado para la separación casi completa de un soluto, a partir de un segundo soluto, por extracción líquido-líquido. Los dos líquidos inmiscibles se desplazan a contracorriente a través del contactor, con la alimentación de los solutos cerca del centro del contactor. La relación de las velocidades de flujo de los líquidos inmiscibles se opera de tal manera que una de las fases elimina el primer soluto en un extremo del contactor, en tanto que la otra fase elimina el segundo soluto en el extremo opuesto del contactor. Otro modo de describir la operación es que un disolvente primario *S* extrae o separa, en forma preferencial, el primer soluto de la alimentación *F* y un disolvente lavador *W* depura el extracto libre del segundo soluto indeseable. El segundo soluto sale del contactor en la corriente de refinado.

La **extracción por disociación** es el proceso en que se utiliza una reacción química para forzar la transferencia de un soluto de una fase líquida a otra; por ejemplo, el empleo de una solución de hidróxido de sodio para extraer compuestos fenólicos ácidos o mercaptanos a partir de una corriente de hidrocarburos. La transferencia opuesta puede for-

zarse por la adición de un ácido fuerte para hacer brotar compuestos que se pueden extraer con bases primarias, secundarias o terciarias para transferirlos a la fase acuosa.

La separación de los componentes de un líquido depende básicamente de las propiedades físicas de los componentes y de las relaciones de distribución de los componentes entre las dos fases de extracción y para la masa o las eficiencias de extracción. Ya que se utiliza un proceso termodinámico involucrado en la separación de los componentes, en el caso más simple el soluto que debe transferirse debe estar en la fase de extracción.

COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN

La fracción en peso de un componente en la solución como **coeficiente de distribución** (K') se obtiene en forma

Desde el punto de vista de la fracción en peso de un componente en la solución como **coeficiente de distribución** (K') se obtiene en forma

Para cálculos abreviados en Bancroft [Phys. J. de peso del soluto *r* en el extracto *Y*, y la razón de la alimentación en la fase

En los cálculos abreviados de equilibrio en Bancroft

Para bajas concentraciones el valor de K' es igual al valor de K que se establece en la alimentación que se extrae, si el coeficiente de distribución es

El valor de K' es estable para la alimentación que se extrae, si el coeficiente de distribución es

ble que se agrega al
se de la corriente de
sale de un contactor
s la fase líquida que
acer contacto con la
agregado a un pro-
o enriquecer la pu-

ativo o combinación
ar íntimamente dos
traciones de equili-
ses en dos capas cla-
-4) es una cascada o
lente de una etapa de
licional S en la etapa

es un método de ex-
a la etapa o extremo
entación F y las dos
o es la transferencia
entación F hacia el
apa, las dos fases se
en la otra, pero las
do se utiliza un con-
ecer dispersa en for-

zarse por la adición de un ácido a la corriente de fenato de sodio para **hacer brotar** compuesto fenólico y transformarlo en **fenol libre**, que se puede extraer con un disolvente orgánico. En forma similar, las aminas primarias, secundarias y terciarias pueden protonarse con un ácido fuerte para transferir la amina a una solución acuosa, como, por ejemplo, la sal de la amina hidrocclorhídrica. Por el contrario, se puede agregar una base fuerte para convertir la sal de la amina en **base libre**, que

se puede extraer con un disolvente. Este procedimiento es muy común en la producción de medicamentos.

La **extracción por disociación y fraccionamiento** incluye tanto el método de reacción química como el de fraccionamiento, para la separación de componentes mediante su diferencia en las constantes de disociación, como describe Colby [en Hanson (ed.), *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*, Pergamon, New York, 1971, cap. 4].

EQUILIBRIOS DE FASES

La separación de los componentes por medio de la extracción líquido-líquido depende básicamente de la distribución de equilibrio termodinámico de los componentes entre las dos fases líquidas. El conocimiento de estas relaciones de distribución es esencial para seleccionar la razón del disolvente de extracción respecto a la alimentación que entra a un proceso de extracción y para la evaluación de las velocidades de transferencia de masa o las eficiencias de las etapas teóricas logradas en el equipo de proceso. Ya que se utilizan dos fases líquidas que son inmiscibles, el equilibrio termodinámico incluye una evaluación considerable de soluciones no ideales. En el caso más simple, un disolvente de alimentación F contiene un soluto que debe transferirse a un disolvente de extracción S.

COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN

La fracción en peso del soluto en la fase del extracto y dividida entre la fracción en peso del soluto en la fase de refinado x en el equilibrio se conoce como **coeficiente de distribución o de separación**, K' [Ec. (15-1)].

$$K' = y/x \quad (15-1)$$

Desde el punto de vista termodinámico, el coeficiente de distribución K' se obtiene en fracciones mol de y y x [Ec. (15-2)].

$$K' = y^*/x^* \quad (15-2)$$

Para cálculos abreviados, se prefiere el coeficiente de distribución K' en Bancroft [Phys. Rev., 3, 120 (1895)] se coordina utilizando la razón de peso del soluto respecto al disolvente de extracción en la fase del extracto Y, y la razón de peso del soluto respecto al disolvente de alimentación en la fase del refinado X [Ec. (15-3)].

$$K' = Y/X \quad (15-3)$$

En los cálculos abreviados, también se utiliza la **pendiente de la línea de equilibrio** en Bancroft (la razón de peso), que coordina a m [Ec. (15-4)].

$$m = dY/dX \quad (15-4)$$

Para bajas concentraciones, en las que la curva de equilibrio es lineal, el valor de K' es igual a m .

El valor de K' es uno de los principales parámetros utilizados para establecer la razón mínima del disolvente de extracción respecto al de alimentación que se puede utilizar en un proceso de extracción. Por ejemplo, si el coeficiente de distribución K' es igual a 4, un extractor a contracorriente requiere 0.25 kg o más, en el flujo del disolvente de

extracción, para eliminar todo el soluto de 1 kg de flujo de disolvente de alimentación.

La **separación relativa o selectividad** α entre dos componentes b y c se puede describir como la razón de los dos coeficientes de distribución [Ec. (15-5)].

$$\alpha (b/c) = K'_b/K'_c = K_b/K_c = K'_b/K'_c \quad (15-5)$$

Esto es semejante a la volatilidad relativa en destilación.

DIAGRAMAS DE FASES

Los datos de **equilibrio ternario de fases** se pueden tabular como aparece en las tablas 15-1 y 15-2 o presentarse en forma de diagramas de **triángulos equiláteros**, como aparece en las figuras 15-7a y b. El sistema ternario formado por agua, ácido acético y metil isobutil cetona (MIBK) es un sistema del **Tipo I**, en el cual sólo uno de los pares binarios es inmiscible. El sistema ternario etilbenceno, estireno, etilenglicol es un sistema del **Tipo II**, en el que dos de los pares binarios son inmiscibles. Las líneas de unión conectan los puntos que están en equilibrio.

Muchos sistemas de líquidos inmiscibles muestran una **temperatura crítica de disolución** más allá de la cual el sistema ya no se separa en dos fases líquidas. Esto se muestra en la figura 15-8, en la que un incremento en la temperatura puede cambiar un sistema Tipo II al Tipo I, arriba de la temperatura crítica del sistema binario T_{BS} del soluto y el disolvente de extracción. El sistema se vuelve totalmente miscible

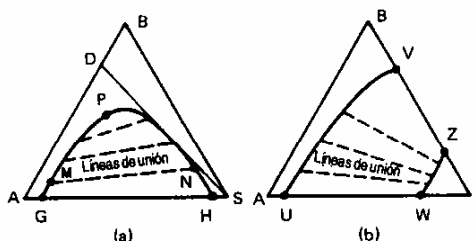


FIG. 15-7 Diagramas de fase de triángulo equilátero. (a) Tipo I. (b) Tipo II. A = disolvente de alimentación, B = soluto, S = disolvente de extracción y P = punto triple.

TABLA 15-1 Sistema formado por agua-ácido acético-metil isobutil cetona, a 25°C*

% en peso en el refinado				% en peso en el extracto			
Agua	Acido acético	MIBK	X	Agua	Acido acético	MIBK	Y
98.45	0	1.55	0	2.12	0	97.88	0
95.46	2.85	1.7	0.0299	2.80	1.87	95.33	0.0196
85.8	11.7	2.5	0.1364	5.4	8.9	85.7	0.1039
75.7	20.5	3.8	0.2708	9.2	17.3	73.5	0.2354
67.8	26.2	6.0	0.3864	14.5	24.6	60.9	0.4039
55.0	32.8	12.2	0.5964	22.0	30.8	47.2	0.6525
42.9	34.6	22.5	0.8065	31.0	33.6	35.4	0.9492

*Fuente: Sherwood, Evans y Longcor [Ind. Eng. Chem., 31, 599 (1939)].

as fases pasan a con-
e la fase dispersa, al

la **fraccionaria** (Fig.
casi completa de un
ción líquido-líquido.
tracorriente a través
cerca del centro del
le los líquidos inmis-
es elimina el primer
otra fase elimina el
x. Otro modo de des-
S extrae o separa, en
tación F y un disol-
do soluto indeseable.
te de refinado.

en que se utiliza una
an soluto de una fase
ción de hidróxido de
mercaptanos a partir
la opuesta puede for-

TABLA 15-2 Sistema formado por etil benceno-estireno-etilén glicol, a 25° C*

% en peso en el refinado				% en peso en el extracto			
Etil benceno	Estireno	Etilenglicol	X	Etil benceno	Estireno	Etilenglicol	Y
90.56	9.63	0.81	0.0953	9.85	1.64	88.51	0.0185
80.40	18.67	0.93	0.2322	9.31	3.49	87.20	0.0400
70.49	28.51	1.00	0.4045	8.72	5.48	85.80	0.0639
60.93	37.98	1.09	0.6233	8.07	7.45	84.48	0.0882
53.55	45.25	1.20	0.8450	7.35	9.25	83.40	0.1109
52.96	45.84	1.20	0.8656	7.31	9.49	83.20	0.1141
43.29	55.32	1.39	1.2779	6.30	12.00	81.70	0.1469
41.51	57.09	1.40	1.3753	6.06	12.54	81.40	0.1541

*Fuente: Boobar et al. [Ind. Eng. Chem., 43, 2922 (1951)].

arriba de la temperatura crítica del binario disolvente de alimentación y disolvente de extracción T_{AS} . En ocasiones, un sistema puede tener también una temperatura inferior crítica de disolución, abajo de la cual el sistema será totalmente miscible. Por ejemplo, el sistema binario metil etil cetona y agua. Por lo general, los cambios de presión tienen un efecto despreciable en el equilibrio líquido-líquido.

Para el cálculo gráfico del número de etapas teóricas en un sistema ternario conviene más utilizar el **diagrama de triángulo recto** que el de triángulo equilátero. Los datos de equilibrio ternario se grafican en papel gráfica común de coordenadas rectangulares, con la fracción en

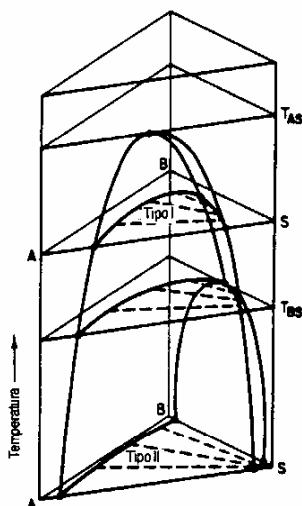


FIG. 15-8 Efecto de la temperatura sobre el equilibrio ternario líquido-líquido. A = disolvente de alimentación, B = soluto y S = disolvente de extracción.

peso del soluto en el eje horizontal y la fracción en peso del disolvente de extracción en el eje vertical. Para bajas concentraciones, la escala horizontal se puede ampliar.

Para los cálculos gráficos tipo McCabe-Thiele y los métodos abreviados, las concentraciones de Bancroft (la razón de pesos) se pueden utilizar en papel ordinario de coordenadas rectangulares. Todo el sistema ternario se puede graficar en las concentraciones de Bancroft (la razón de pesos) en papel log-log, como lo muestra Hand [J. Phys. Chem., 34, 1961 (1930)] y la línea de equilibrio se puede a menudo correlacionar mediante tres segmentos de líneas rectas (Fig. 15-9 y Tabla 15-3). La composición del punto triple para un sistema Tipo I se puede encontrar fácilmente utilizando la gráfica de Hand, como lo demuestran Treybal, Weber y Daley [Ind. Eng. Chem., 38, 817 (1946)]. Este tipo de gráfica también es útil para la extrapolación e interpolación cuando los datos son escasos.

Los **sistemas de componentes múltiples** que contienen cuatro o más componentes son difíciles de mostrar en forma gráfica. Sin em-

bargo, a menudo se pueden realizar los cálculos de diseño del proceso para la extracción del componente con el más bajo coeficiente de distribución K' y tratarlo como un sistema ternario. Los componentes con

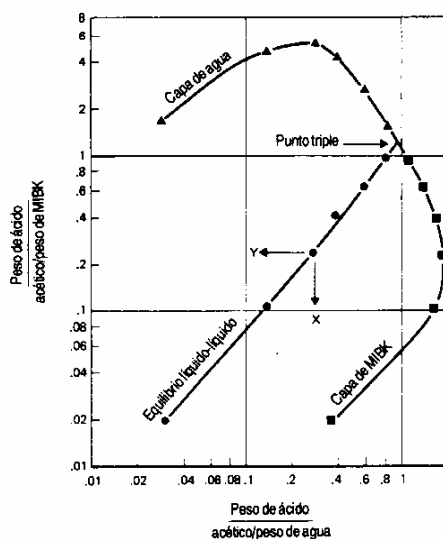


FIG. 15-9 Diagrama ternario tipo mano, para el sistema formado por agua, ácido acético, metil isobutil cetona (MIBK).

TABLA 15-3 Correlación de los datos de equilibrio líquido-líquido, para el sistema formado por agua-ácido acético-MIBK

X	Y (observada)	Y (calculada)
0.0299	0.0196	0.0196
0.1364	0.1039	0.1039
0.2708	0.2354	0.2355
0.3864	0.4639	0.3725
0.5964	0.6525	0.6520
0.8065	0.9492	0.9623

$$\text{Exponente} = \frac{\log (0.6525 / 0.2354)}{\log (0.5964 / 0.2708)} = 1.29$$

$$\text{Constante} = 0.6525 / (0.5964)^{1.29} = 1.27$$

$$Y (\text{calculada}) = 1.27 (X)^{1.29} \text{ para } X \text{ mayor que } 0.25$$

$$\text{Exponente} = \frac{\log (0.1039 / 0.0196)}{\log (0.1364 / 0.0299)} = 1.10$$

$$\text{Constante} = 0.1039 / (0.1364)^{1.10} = 0.930$$

$$Y (\text{calculada}) = 0.930 (X)^{1.10}, \text{ para } X \text{ } 0.656X, \text{ entre } 0.03 \text{ y } 0.25$$

$$Y (\text{calculada}) = K' X = (0.0196 / 0.0299) X = 0.656X, \text{ para } X \text{ menor de } 0.03$$

valores más elevado nado, en vez del sp utilizar cálculos por para etapas múltipl

BASES TERMO LÍQUIDO-LÍQUIDO

En un sistema ternario formado por ácido acético en ambas fases líquido-líquido, la misma

donde

En consecuencia, la ción mol K' es el re vidad en las dos cap

El coeficiente de escape de un compon por-líquido (véase l in Process Design, Gmehling y Onken CHEMA, Frankfurt grande de datos de nes de los coeficien ejemplo 1, estos dat de distribución de e

Ejemplo 1 Están nes en peso K' , para ex en cloroformo. En este es agua y el disolvente Gmehling y Onken acetona en agua, a dilu junto de datos de equil las ecuaciones (15-1) y infinita se puede calcu

$$K' = \frac{y_e \text{ peso molécula}}{y_e \text{ peso molécula}}$$

Sorenson y Arlt (L Frankfurt, Alemania, l brio líquido-líquido p pero las concentracion peso de acetona en la c formo. Esto da un coef

En este ejemplo una desviación neg extracto. El coeficien formo es menor que la acetona y el cloro un máximo en el pu mente por destilaci Treybal, Weber y emple de un disolv por ejemplo, 1,1,2-t negativa de la ley de no forma un azeótrop Por lo general, se a 1.0 constituye un cir, la tendencia de Raoult. En forma si

γ
0.0185
0.0400
0.0639
0.0882
0.1109
0.1141
0.1469
0.1541

o diseño del proceso
o coeficiente de dis-
o componentes con



ma formado por agua,

quilibrio líquido-lí-
do acético-MIBK

γ (calculada)
0.0186
0.1039
0.2355
0.3725
0.6520
0.9623

0.03 y 0.25

ara X menor de 0.03

valores más elevados de K^* se pueden extraer casi totalmente del refinado, en vez del soluto seleccionado para diseño. O bien se pueden utilizar cálculos por computadora para reducir el tedio de los cálculos para etapas múltiples de mezclas multicomponentes.

BASES TERMODINÁMICAS DE LOS EQUILIBRIOS LÍQUIDO-LÍQUIDO

En un sistema ternario líquido-líquido, como, por ejemplo, el sistema formado por ácido acético, agua, MIBK, los tres componentes están presentes en ambas fases líquidas. En el equilibrio, la actividad A^* de cualquier componente es la misma, por definición, en ambas fases [Ec. (15-6)].

$$A_r^* = \gamma_r x_r^* = A_e^* = \gamma_e y_e^* \quad (15-6)$$

donde

A^* = actividad del soluto
 γ = coeficiente de actividad del soluto
 r = fase del refinado
 e = fase del extracto

En consecuencia, el coeficiente de distribución en unidades de fracción mol K^* es el resultado de la relación de los coeficientes de actividad en las dos capas [Ec. (15-7)].

$$K^* = y^*/x^* = \gamma_r/\gamma_e \quad (15-7)$$

El coeficiente de actividad γ se puede definir como la tendencia de escape de un componente relativa a la ley de Raoult en el equilibrio vapor-líquido (véase la Sec. 4 en este *Manual* o Null, *Phase Equilibrium in Process Design*, Wiley-Interscience, 1970).

Gmehling y Onken (*Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA, Frankfurt, Alemania, 1979) informaron sobre una selección grande de datos de equilibrio vapor-líquido, junto con las correlaciones de los coeficientes de actividad resultantes. Como se muestra en el ejemplo 1, estos datos se pueden utilizar para calcular los coeficientes de distribución de equilibrio líquido-líquido.

Ejemplo 1 Estímense el coeficiente de distribución, expresado en fracciones en peso K , para extraer bajas concentraciones en acetona contenida en agua en clorofórmico. En este caso, el soluto es la acetona, el disolvente de alimentación es agua y el disolvente de extracción es el clorofórmico.

Gmehling y Onken (*op. cit.*) proporcionan el coeficiente de actividad de la acetona en agua, a dilución infinita γ^∞ como 6.74 a 25°C, dependiendo del conjunto de datos de equilibrio vapor-líquido seleccionado para correlacionarlo. De las ecuaciones (15-1) y (15-7), el coeficiente de distribución del soluto a dilución infinita se puede calcular como sigue:

$$K = \frac{\gamma_r \text{ peso molecular del disolvente de alimentación}}{\gamma_e \text{ peso molecular del disolvente de extracción}} = \frac{6.74}{0.30} \frac{(18)}{(119.4)} = 3.4$$

Sorenson y Arlt (*Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA, Frankfurt, Alemania, 1979) informan sobre varios conjuntos de datos de equilibrio líquido-líquido para el sistema formado por acetona, agua y clorofórmico, pero las concentraciones más bajas de soluto, informadas a 25°C, son de 3% en peso de acetona en la capa de agua y 9% en peso de acetona en la capa de clorofórmico. Esto da un coeficiente de distribución K de 3.0.

En este ejemplo se muestra una buena distribución porque existe una desviación negativa con respecto a la ley de Raoult en la capa del extracto. El coeficiente de actividad de la acetona en la capa de clorofórmico es menor que 1.0. Sin embargo, se tiene otro problema, porque la acetona y el clorofórmico llegan a una composición azeotrópica, con un máximo en el punto de ebullición y no se pueden separar completamente por destilación a presión atmosférica.

Treybal, Weber y Daley [*Ind. Eng. Chem.*, 38, 817 (1946)] sugieren el empleo de un disolvente con un punto de ebullición más elevado como, por ejemplo, 1,1,2-tricloroetano, que da, para la acetona, una desviación negativa de la ley de Raoult ($\gamma_e = 0.732$, con 2% en mol de acetona), pero no forma un azeótropo con un punto de ebullición máximo.

Por lo general, se considera que un coeficiente de actividad mayor a 1.0 constituye una **desviación positiva** de la ley de Raoult, es decir, la tendencia de escape es más elevada que la predicha por la ley de Raoult. En forma similar, un coeficiente de actividad menor a 1.0 se

considera una **desviación negativa** de la ley de Raoult, o sea, la tendencia de escape es menor que la calculada por el comportamiento de una solución ideal. Por consiguiente, los términos "positivo" y "negativo" se refieren al signo del logaritmo del coeficiente de actividad.

INTERACCIONES DEL ENLACE DE HIDRÓGENO

Las desviaciones de la ley de Raoult en el comportamiento de una solución se atribuyen a muchas características, como, por ejemplo, dimensión y forma de la molécula, pero la desviación más importante se debe al enlace de hidrógeno y a las interacciones donador-aceptor de electrones. Robbins [*Chem. Eng. Prog.*, 76 (10), 58 (1980)] presentó una tabla de estas interacciones, tabla 15-4, que es una buena guía cualitativa para la selección del disolvente en la extracción líquido-líquido, la destilación extractiva y azeotrópica e, incluso, para la cristalización con disolvente. El coeficiente de actividad en la fase líquida es común para todos estos procesos de separación.

En el ejemplo 1, el soluto, acetona, contiene un grupo cetona carbonilo, que es un aceptor de hidrógeno, es decir, un soluto clase 5, de acuerdo con la tabla 15-4. Este soluto se extrae del agua utilizando como disolvente el clorofórmico, que contiene un grupo donador de hidrógeno, es decir, es un disolvente clase 4. La interacción de un soluto clase 5 y un disolvente clase 4, según la tabla 15-4, da una desviación negativa de la ley de Raoult.

Una desviación negativa reduce la actividad del soluto en el disolvente, lo cual mejora el coeficiente de distribución de equilibrio líquido-líquido, pero también da por resultado azeótropos con un máximo en el punto de ebullición. Entre los diversos tipos de disolventes mostrados en la tabla 15-4, que suprimen la tendencia de escape de las cetonas, están los de las clases 1 y 2, es decir, los fenoles y los ácidos.

Otras cetonas, por ejemplo, los disolventes clase 5, son compatibles con la acetona, o sea, un soluto clase 5, y tienden a proporcionar coeficientes de actividad cercanos a 1.0, es decir, una desviación casi igual a cero de la ley de Raoult, con una tendencia a no formar azeótropos. Los disolventes clase 6 a 12 son hostiles a la acetona, porque incrementan su tendencia de escape, o sea, que dan coeficientes de actividad con valores mayores que 1.0 y tienden a formar azeótropos con un mínimo en el punto de ebullición. Cuando las desviaciones positivas dan por resultado coeficientes con un valor mayor a 7.4, puede resultar una separación de fases, es decir, dos fases líquidas, como lo demuestra Martin [*Hydrocarbon Process.*, 241 (Noviembre 1975)].

La mayor parte de las clases que aparecen en la tabla 15-4 no necesitan explicación, pero algunas sí requieren una definición adicional. La clase 4 incluye los disolventes halogenados, que tienen hidrógenos altamente activos, según lo describen Ewell, Harrison y Berg [*Ind. Eng. Chem.*, 36, 871 (1944)]. Los disolventes halogenados son moléculas que tienen dos o tres átomos de halógeno en el mismo carbono en el que existe un átomo de hidrógeno, como, por ejemplo, el cloruro de metileno, el clorofórmico, el 1,1-dicloroetano y el 1,1,2,2-tetracloroetano. La clase 4 incluye también las moléculas que tienen un halógeno en el mismo átomo de carbono en que tienen un átomo de hidrógeno y uno o más átomos de halógeno en los carbonos adyacentes, como, por ejemplo, 1,2-dicloroetano y 1,1,2-tricloroetano. En apariencia, los halógenos interactúan intramolecularmente para dejar el átomo de hidrógeno muy activo.

Las parafinas monohalogenadas como el cloruro de metilo y el cloruro de etilo pertenecen a la clase 11, junto con las parafinas y olefinas con halógenos múltiples, sin hidrógeno activo, como, por ejemplo, el tetracloruro de carbono y el perclorotileno. Los bencenos clorados pertenecen también a la clase 11, porque no tienen halógenos en el mismo átomo de carbono en que tienen un átomo de hidrógeno.

El enlace intramolecular en los compuestos aromáticos es otra interacción importante que da un resultado neto, en el cual el comportamiento es similar al del grupo de ésteres, o sea, la clase 10. Ejemplos de estos compuestos aromáticos incluyen al *orto*-nitrofenol y el *orto*-hidroxibenzaldehído (salicilaldehído). El enlace intramolecular de hidrógeno es tan fuerte entre el grupo donador de hidrógeno (fenol) y el grupo aceptor de hidrógeno (nitro o aldehído) que la molécula termina por actuar como un éster. Uno de los resultados es la baja solubilidad

TABLA 15-4 Interacciones de los grupos orgánicos, basadas en 900 sistemas binarios*

Clase de soluto		Clase de disolvente											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Grupos donadores de H													
1	Fenol	0	0	-	0	-	-	-	0	-	+	+	+
2	Ácido, tiol	0	0	-	0	-	-	0	0	0	+	+	+
3	Alcohol, agua	-	-	0	+	+	0	-	-	+	+	+	+
4	H Activo en las parafinas multihalogenadas	0	0	+	0	-	-	-	-	-	0	+	+
Grupos aceptores de H													
5	Cetona, amida sin H en el N, sulfona, óxido de fosfina	-	-	+	-	0	+	+	+	+	+	+	+
6	Amina terciaria	-	-	0	-	+	0	+	+	0	+	0	0
7	Amina secundaria	-	0	-	-	+	+	0	0	0	0	0	+
8	Amina primaria, amoníaco, amina con 2H en el N	-	0	-	-	+	+	0	0	+	+	+	+
9	Éter, óxido, sulfóxido	-	0	+	-	+	0	0	+	0	+	0	+
10	Éster, aldehído, carbonato, fosfato, nitrato, nitrilo, nitrilo, enlace intramolecular, por ejemplo, <i>o</i> -nitrofenol	-	0	+	-	+	+	0	+	+	0	+	+
11	Aromático, olefina, aromático halógeno, parafina multihalogenada sin H activo, parafina monohalogenada	+	+	+	0	+	0	0	+	0	+	0	0
Grupos que no forman enlace de H													
12	Parafina, disulfuro de carbono	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	0	0

*Fuente: Robbins, *Chem. Eng. Prog.* 76 (10), 58-61 (1980), reproducido con autorización.

en agua caliente. Por el contrario, el derivado *para* es altamente soluble en agua caliente.

La tabla 15-4 es una indicación cualitativa de las interacciones entre las clases de moléculas, pero no proporciona las diferencias cuantitativas dentro de cada clase. Taft *et al.* [*J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4801 (1969)] han cuantificado la resistencia de los aceptores de hidrógeno. El cálculo cuantitativo de los coeficientes de actividad para soluciones fue revisado por Reid, Prausnitz y Sherwood [*The Properties of Gases and Liquids*, 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1977] por el método UNIFAC, el método de Perotti, Deal y Derr [*Ind. Eng. Chem.*, 51, 95 (1959)] y el método de la solución analítica de los grupos (ASOG). Leo, Hansch y Elkins [*Chem. Rev.*, 71(6), 525 (1971)] proporcionan también métodos para el cálculo de los coeficientes de distribución de los solutos en agua y muchos disolventes. Magnussen, Rasmussen y Fredenslund [*Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20(2), 331 (1981)] han presentado una tabla de parámetros UNIFAC especial para la predicción del equilibrio líquido-líquido.

DATOS EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO

En la actualidad, para los sistemas líquido-líquido se dispone de varias colecciones grandes de datos experimentales de equilibrio. Sorenson y Arit [*Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA, Frankfurt, Alemania, 1979] informaron en varios volúmenes sobre los datos que han sido correlacionados con las ecuaciones de los coeficientes de actividad.

Wisniak y Tamir [*Liquid-Liquid Equilibrium and Extraction: A Literature Source Book*, Elsevier, Amsterdam, 1980] listan muchas referencias. Leo, Hansch y Elkins [*Chem. Rev.*, 71(6), 525 (1971)] tabularon los coeficientes de distribución para gran número de solutos en agua y varios disolventes. En la tabla 15-5 aparece una lista seleccionada de los coeficientes de distribución.

PROPIEDADES DESEABLES DEL DISOLVENTE

Las siguientes propiedades de un disolvente potencial se deben considerar antes de utilizarlo en un proceso de extracción líquido-líquido.

1. **Selectividad.** La separación relativa o selectiva α de un disolvente es la razón de los dos componentes en la fase del disolvente de extracción, dividida entre la razón de los mismos componentes en la fase del disolvente de alimentación. El poder de separación de un sistema líquido-líquido está regulado por la desviación de α de la unidad, en forma similar a la volatilidad relativa en destilación. Una separación relativa con $\alpha = 1.0$ no proporciona separación de los componentes entre las dos fases líquidas. Por lo general, las concentraciones

diluidas de soluto proporcionan los factores más elevados de separación relativa.

2. **Recuperabilidad.** Por lo general, el disolvente de extracción debe recuperarse de la corriente de extracto y de la de refinado, en un proceso de extracción. Ya que a menudo se utiliza la destilación, la volatilidad relativa del disolvente de extracción respecto a los componentes no disolventes debe ser significativamente mayor o menor a la unidad. Para un disolvente volátil es deseable un bajo calor latente de evaporación.

3. **Coefficiente de distribución.** El coeficiente de distribución de un soluto debe ser grande, para que se pueda utilizar una razón baja del disolvente de extracción respecto a la alimentación.

4. **Capacidad.** Esta propiedad se refiere a la carga del soluto por peso del disolvente de extracción que se puede lograr en una capa de extracto, en el punto triple de un sistema Tipo I o en el límite de solubilidad de un sistema Tipo II.

5. **Solubilidad del disolvente.** Una baja solubilidad del disolvente de extracción en el refinado suele dar como resultado una alta volatilidad relativa en la separación del refinado o una baja pérdida de disolvente si el refinado no se desolventiza. Una baja solubilidad del disolvente

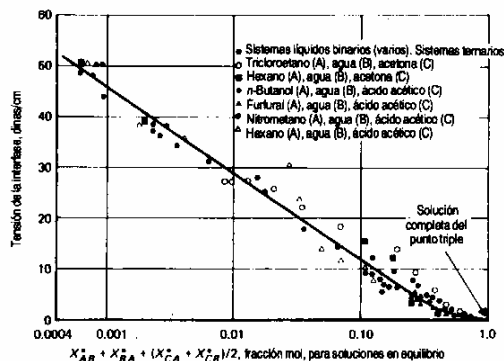


FIG. 15-10 Correlación de la tensión de la interfase con la solubilidad mutua, para mezclas líquidas binarias y ternarias. (Fuente: Treybal, *Liquid Extraction*, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1963).

de alimentación en y, por lo general, a

6. **Densidad.** El equilibrio afecta las v gran en el equipo de el diferencia de densidad sistemas puede llegar soluto (línea de unión, a concentraciones más cruzar dicha concentr

7. **Tensión de la in** una coalescencia rápida elevada para producir

TABLA 15-5 L

Componente A = d peso del soluto y/x pa la concentración del

Cc

A = aceite de semil

Ácido oleico

A = Agua

Acetaldehído

Acetaldehído

Acetaldehído

Acetaldehído

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

Acetona

10	11	12
-	+	+
0	+	+
+	+	+
-	0	+
+	+	+
+	0	0
0	0	+
+	+	+
+	0	+
0	+	+
+	0	0
+	0	0

los elevados de sepa-

vente de extracción
la de refinado, en un
za la destilación, la
respecto a los com-
te mayor o menor a
un bajo calor latente

ficiente de distri-
que se pueda utili-
ción respecto a la

carga del soluto por
ngar en una capa de
en el límite de solu-

ilidad del disolvente
ado una alta volatili-
aja pérdida de disol-
ilidad del disolvente

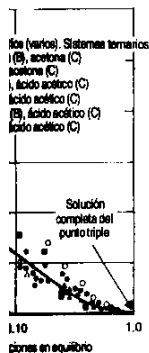


Fig. 15-10. Diagrama de fase ternario para el sistema acetona (C) - ácido acético (C) - agua (B). El eje horizontal representa la composición en peso de acetona (C) y ácido acético (C), variando de 0 a 1.0. El eje vertical representa la temperatura. Se muestran las curvas de burbuja y rocío, así como la línea de unión isopéptica. El punto triple está etiquetado como 'Solución completa del punto triple'. La temperatura crítica de la mezcla es de 110°C.

de alimentación en el extracto conduce a una alta separación relativa y, por lo general, a un costo menor en la recuperación del soluto.

6. **Densidad.** La diferencia de densidad entre las dos fases líquidas en equilibrio afecta las velocidades de flujo a contracorriente que se pueden lograr en el equipo de extracción, así como las velocidades de coalescencia. La diferencia de densidad disminuye a cero en el punto triple, pero en algunos sistemas puede llegar a ser igual a cero en una concentración intermedia del soluto (línea de unión isopéptica o de doble densidad) y puede invertir las fases a concentraciones más elevadas. Los diferentes tipos de extractores no pueden cruzar dicha concentración del soluto, pero los asentadores mezcladores sí.

7. **Tensión de la interfase.** Una tensión elevada en la interfase promueve una coalescencia rápida y, por lo general, requiere una agitación mecánica elevada para producir gotas pequeñas. Una tensión baja en la interfase permite

el rompimiento de la gota con agitación de poca intensidad, pero también conduce a bajas velocidades de coalescencia. La tensión de la interfase disminuye por lo general a medida que se incrementan la solubilidad y la concentración del soluto; asimismo, se reduce a cero en el punto triple (Fig. 15-10).

8. **Toxicidad.** Se prefiere una baja toxicidad a la inhalación de los vapores del disolvente o al contacto con la piel, debido a la exposición potencial durante las reparaciones del equipo o mientras se desconecta el aparato después de la transferencia del disolvente. También es deseable una toxicidad baja a los peces y bioorganismos cuando la extracción se emplea para el pretratamiento del agua de desperdicio, antes de entrar a la planta de biotratamiento, que descarga el efluente a un río o lago. A menudo, la toxicidad del disolvente es baja si la solubilidad en agua es elevada.

TABLA 15-5 Lista escogida de sistemas ternarios

Componente B		Componente S	Temp., °C	K ₁	Ref.
A = aceite de semilla de algodón					
Ácido oleico		Propano	85	0.150	46
			98.5	0.1272	46
A = Agua					
Acetaldehído		Acetato de vinilo	20	0.560	81
Acetaldehído		Alcohol- <i>n</i> -amílico	18	1.43	74
Acetaldehído		Benceno	18	1.119	74
Acetaldehído		Furfural	16	0.967	74
Acetaldehído		Tolueno	17	0.478	74
Acetona		Acetato de amilo	30	1.228	117
Acetona		Acetato de <i>n</i> -butilo	...	1.127	67
Acetona		Acetato de etilo	30	1.500	117
Acetona		Acetato de metilo	30	1.153	117
Acetona		Acetato de propilo	30	0.243	117
Acetona		Acetato de vinilo	20	1.237	81
			25	3.63	104
Acetona		Benceno	15	0.940	11
			30	0.862	11
			45	0.725	11
Acetona		Butirato de etilo	30	1.278	117
Acetona		Cloroforno	25	1.830	43
			25	1.720	3
Acetona		Éter dibutílico	25-26	1.941	75
Acetona		Éter dietílico	30	1.00	54
Acetona		<i>n</i> -heptano	25	0.274	112
Acetona		<i>n</i> -hexano	25	0.343	114
Acetona		Metil-isobutil-cetona	25-26	1.910	75
Acetona		Monoclorobenceno	25-26	1.000	75
Acetona		Propionato de etilo	30	1.385	117
Acetona		Tetracloroetano	25-26	2.37	57
Acetona		Tetracloroetileno	30	0.237	88
Acetona		Tetracloruro de carbono	30	0.238	12
Acetona		Tolueno	25-26	0.835	75
Acetona		1,1,2-tricloroetano	25	1.467	113
Acetona		Xileno	25-26	0.659	75
Ácido acético		Acetato de creosota	34	0.706	91
Ácido acético		Acetato de butilo	30	0.705	45
				0.391	67
Ácido acético		Acetato de etilo	30	0.907	30
Ácido acético		Acetato de hexalina	25-26	0.520	75
Ácido acético		Acetato de isoamilo	25-26	0.343	75
Ácido acético		Acetato de metilo	...	1.273	67
Ácido acético		Acetato de octilo	25-26	0.1805	75
Ácido acético		Acetato de <i>n</i> -propilo	...	0.638	67
Ácido acético		Acetato de vinilo	28	0.294	103
Ácido acético		Ácido caproico	25	0.349	73
Ácido acético		Ácido 2-etilbutírico	25	0.323	73
Ácido acético		Ácido 2-etilhexoico	25	0.286	73
Ácido acético		Benceno	25	0.0328	43
			30	0.0984	38
			40	0.1022	38
			50	0.0558	38
			60	0.0637	38
Ácido acético		1-butanol	26.7	1.613	102
Ácido acético		Butirato de metilo	30	0.690	66

TABLA 15-5 Lista escogida de sistemas ternarios (Continuación).

Componente B	Componente S	Temp., °C	K ₁	Ref.
Ácido acético	Ciclohexano I	26.7	1.325	102
Ácido acético	Cloroformo	ca. 25	0.178	70
		25	0.0865	72
		56.8	0.1573	17
Ácido acético	Diacetato de etilideno	25	0.85	104
Ácido acético	Di-n-butil cetona	25-26	0.379	75
Ácido acético	Diisobutil cetona	25-26	0.284	75
Ácido acético	Diisopropil-carbinol	25-26	0.800	75
Ácido acético	Éter isopropílico	20	0.248	31
		25-26	0.429	75
Ácido acético	Fenchona	25-26	0.310	75
Ácido acético	Furfural	26.7	0.787	102
Ácido acético	Heptadecanol	25	0.312	114
		50	0.1623	114
Ácido acético	3-heptanol	25	0.828	76
Ácido acético	Hexano	31	0.0167	85
Ácido acético	Isoforona	25-26	0.858	75
Ácido acético	Metil-ciclohexanona	25-26	0.930	75
Ácido acético	Metil-isobutil-carbinol	30	1.058	83
Ácido acético	Metil-isobutil-cetona	25	0.657	97
		25-26	0.755	75
Ácido acético	Monoclorobenceno	25	0.0435	77
Ácido acético	Propionato de etilo	28	0.510	87
Ácido acético	Tetracloruro de carbono	27	0.1920	91
		27.5	0.0549	54
Ácido acético	Tolueno	25	0.0644 ₁	131
Ácido acético	Tricloroetileno	27	0.140	91
		30	0.0549	54
Ácido benzoico	Metil-isobutil-cetona	26.7	76.9*	49
Ácido butírico	Butirato de metilo	30	6.75	66
Ácido butírico	Metil-isobutil-carbinol	30	12.12	83
Ácido clorhídrico	Alcohol-iso-amílico	25	0.170	21
Ácido clorhídrico	2,6-dimetil-4-heptanol	25	0.266	21
Ácido clorhídrico	Etil-butil-cetona	25	0.01515	79
Ácido clorhídrico	2-etil-1-butanol	25	0.534	21
Ácido clorhídrico	3-heptanol	25	0.0250	21
Ácido clorhídrico	1-hexanol	25	0.345	21
Ácido clorhídrico	2-metil-1-butanol	25	0.470	21
Ácido clorhídrico	Metil-isobutil-cetona	25	0.370	79
Ácido clorhídrico	Metil-isopropil-cetona	25	0.0814	79
Ácido clorhídrico	2-metil-1-pentanol	25	0.502	21
Ácido clorhídrico	2-metil-2-pentanol	25	0.411	21
Ácido clorhídrico	1-octanol	25	0.424	21
Ácido clorhídrico	2-octanol	25	0.380	21
Ácido clorhídrico	1-pentanol	25	0.257	21
Ácido clorhídrico	Pentanoles (mezclados)	25	0.271	21
Ácido dicloroacético	Monoclorobenceno	25	0.0690	77
Ácido fluorhídrico	Metil-isobutil-cetona	25	0.370	79
Ácido fórmico	Cloroformo	25	0.00445	72
		56.9	0.0192	17
Ácido fórmico	Metil-isobutil-carbinol	30	1.218	83
Ácido láctico	Alcohol-iso-amílico	25	0.352	128
Ácido propiónico	Acetato de etilo	30	2.77	87
Ácido propiónico	Benceno	30	0.598	57
Ácido propiónico	Butirato de etilo	26	1.470	87
Ácido propiónico	Butirato de metilo	30	2.15	66
Ácido propiónico	Ciclohexano	31	0.1955	84
Ácido propiónico	Ciclohexeno	31	0.303	84
Ácido propiónico	Hexanos (mezclados)	31	0.186	84
Ácido propiónico	Metil-isobutil-carbinol	30	3.52	83
Ácido propiónico	Metil-isobutil-cetona	26.7	1.949*	49
Ácido propiónico	Monoclorobenceno	30	0.513	57
Ácido propiónico	Propionato de etilo	28	0.510	87
Ácido propiónico	Tetracloroetileno	31	0.167	84
Ácido propiónico	Tolueno	31	0.515	84
Ácido propiónico	Tricloroetileno	30	0.496	57
Ácido succínico	Éter etílico	15	0.220	33
		20	0.198	33
		25	0.1805	33
Alcohol alílico	Éter dialílico	22	0.572	32
Alcohol de diacetona	Estireno	25	0.445	22
Alcohol de diacetona	Etilbenceno	25	0.335	22
Anilina	Benceno	25	14.40	40
		50	15.50	40

TABLA 15-5 Liel

Componente S	Temp., °C	K ₁	Ref.
Anilina	25	0.178	70
Anilina	25	0.0865	72
Anilina	56.8	0.1573	17
Anilina	25	0.85	104
Anilina hidróxido	25-26	0.379	75
iso-butanol	25-26	0.284	75
iso-butanol	25-26	0.800	75
iso-butanol	20	0.248	31
n-butanol	25-26	0.429	75
n-butanol	25-26	0.310	75
n-butanol	26.7	0.787	102
ter-butanol	25	0.312	114
ter-butanol	50	0.1623	114
ter-butanol	25	0.828	76
ter-butanol	31	0.0167	85
ter-butanol	25-26	0.858	75
ter-butanol	25-26	0.930	75
ter-butanol	30	1.058	83
ter-butanol	25	0.657	97
ter-butanol	25-26	0.755	75
ter-butanol	25	0.0435	77
ter-butanol	28	0.510	87
ter-butanol	27	0.1920	91
ter-butanol	27.5	0.0549	54
ter-butanol	25	0.0644 ₁	131
ter-butanol	27	0.140	91
ter-butanol	30	0.0549	54
ter-butanol	26.7	76.9*	49
ter-butanol	30	6.75	66
ter-butanol	30	12.12	83
ter-butanol	25	0.170	21
ter-butanol	25	0.266	21
ter-butanol	25	0.01515	79
ter-butanol	25	0.534	21
ter-butanol	25	0.0250	21
ter-butanol	25	0.345	21
ter-butanol	25	0.470	21
ter-butanol	25	0.370	79
ter-butanol	25	0.0814	79
ter-butanol	25	0.502	21
ter-butanol	25	0.411	21
ter-butanol	25	0.424	21
ter-butanol	25	0.380	21
ter-butanol	25	0.257	21
ter-butanol	25	0.271	21
ter-butanol	25	0.0690	77
ter-butanol	25	0.370	79
ter-butanol	25	0.00445	72
ter-butanol	56.9	0.0192	17
ter-butanol	30	1.218	83
ter-butanol	25	0.352	128
ter-butanol	30	2.77	87
ter-butanol	30	0.598	57
ter-butanol	26	1.470	87
ter-butanol	30	2.15	66
ter-butanol	31	0.1955	84
ter-butanol	31	0.303	84
ter-butanol	31	0.186	84
ter-butanol	30	3.52	83
ter-butanol	26.7	1.949*	49
ter-butanol	30	0.513	57
ter-butanol	28	0.510	87
ter-butanol	31	0.167	84
ter-butanol	31	0.515	84
ter-butanol	30	0.496	57
ter-butanol	15	0.220	33
ter-butanol	20	0.198	33
ter-butanol	25	0.1805	33
ter-butanol	22	0.572	32
ter-butanol	25	0.445	22
ter-butanol	25	0.335	22
ter-butanol	25	14.40	40
ter-butanol	50	15.50	40

TABLA 15-5 Lista escogida de sistemas ternarios (Continuación).

	Ref.	Componente B	Componente S	Temp., °C	K ₁	Ref.
1	102	Anilina	Metilciclohexano	50	2.20	40
1	70	Anilina		25	2.05	40
15	72	Anilina		50	3.41	40
73	17	Anilina	Nitrobenzono	25	18.89	108
	104	Anilina	Tolueno	25	12.91	107
1	75	Anilina hidrociorada	Anilina	25	0.0540	98
1	75	iso-butanol	Benceno	25	0.989	1
1	75	iso-butanol	1,1,2,2-Tetracloroetano	25	1.80	36
3	31	iso-butanol	Tetracloroetileno	25	0.0460	7
1	75	n-butanol	Benceno	25	1.263	126
1	75	n-butanol		35	2.12	126
7	102	n-butanol	Tolueno	30	1.176	37
2	114	ter-butanol	Acetato de etilo	20	1.74	5
23	114	ter-butanol	Benceno	25	0.401	99
8	76	ter-butanol	Hipoclorito de ter-butil	0	0.1393	130
57	85			20	0.1487	130
8	75			40	0.200	129
0	75			60	0.539	129
8	83	n-butilamina	Monoclorobenceno	25	1.391	77
7	97	2,3-butilén glicol	Acetato de butilo	26	0.0222	71
5	75			50	0.0326	71
35	77	2,3-butilén glicol	Acetato de metil-vinil-carbinol	26	0.237	71
0	87			50	0.351	71
20	91			75	0.247	71
49	54	2,3-butilén glicol	n-butanol	26	0.597	71
44	131			50	0.893	71
0	91	2,3-butilén glicol	Diacetato de butilén-glicol	26	0.1328	71
49	54			75	0.565	71
	49	1-butiraldehído	Acetato de etilo	37.8	41.3	52
	66	2-butoxi-etanol	Metil-etil-cetona	25	3.05	68
	83	Cloruro cobaltoso	Dioxano	25	0.0052	93
0	21	Cloruro níqueloso	Dioxano	25	0.0017	93
6	21	Cloruro de sodio	iso-butanol	25	0.0182	36
515	79	Cloruro de sodio	n-etil-sec-butilamina	32	0.0563	24
4	21	Cloruro de sodio	n-etil-ter-butilamina	40	0.1792	24
50	21	Cloruro de sodio	2-etil-hexil-amina	30	0.187	24
5	21	Cloruro de sodio	1-metildietil-amina	39.1	0.0597	24
0	21	Cloruro de sodio	1-metildodecil-amina	30	0.693	24
0	79	Cloruro de sodio	n-metil-1,3-dimetil-butil-amina	30	0.0537	24
14	79	Cloruro de sodio	1-metil-octil-amina	30	0.589	24
12	21	Cloruro de sodio	ter-nonil-amina	30	0.0318	24
1	21	Cloruro de sodio	1,1,3,3-tetrametil-butil-amina	30	0.072	24
4	21	p-cresol	Metil-naftaleno	35	9.89	82
10	21	1,4-dioxano	Benceno	25	1.020	8
17	21	Etanol	Acetato de etilo	0	0.0263	5
1	21			20	0.500	5
90	77			70	0.455	41
10	79	Etanol	Alcohol n-amílico	25-26	0.598	75
445	72	Etanol	Benceno	25	0.1191	13
92	17			25	0.0536	115
8	83	Etanol	n-butanol	20	3.00	26
12	128	Etanol	Ciclohexano	25	0.0157	118
1	87	Etanol	Ciclohexeno	25	0.0244	124
18	57	Etanol	Di-n-propil cetona	25-26	0.592	75
10	87	Etanol	Éter dibutílico	25-26	0.1458	75
1	66	Etanol	Heptadecanol	25	0.270	114
155	84	Etanol	n-heptano	30	0.274	94
13	84	Etanol	3-heptanol	25	0.783	76
16	84	Etanol	n-hexano	25	0.00212	111
1	83	Etanol	n-hexanol	28	1.00	56
19*	49	Etanol	Isovalerato de etilo	25	0.392	13
13	57	Etanol	sec-octanol	28	0.825	56
10	87	Etanol	Tolueno	25	0.01816	122
57	84	Etanol	Tricloroetileno	25	0.0682	16
15	84	Etilén glicol	Alcohol n-amílico	20	0.1159	59
16	57	Etilén glicol	n-butanol	27	0.412	85
10	33	Etilén glicol	Furfural	25	0.315	18
18	33	Etilén glicol	n-hexanol	20	0.275	59
105	33	Etilén glicol	Metil-etil-cetona	30	0.0527	85
72	32	Fenol	Metilnaftaleno	25	7.06	82
15	22	Furfural	n-butano	51.5	0.712	42
35	22	Furfural		79.5	0.930	42
1	40	Furfural	Metil-isobutil-cetona	25	7.10	19
1	40	Furfural	Tolueno	25	5.64	53

TABLA 15-5 Lista escogida de sistemas ternarios (Continuación).

Componente B	Componente S	Temp., °C	K ₁	Ref.
Hidróxido de sodio	iso-butanol	25	0.00857	36
Metanol	Acetato de etilo	0	0.0589	5
		20	0.238	5
Metanol	Benceno	25	0.01022	4
Metanol	n-butanol	0	0.600	65
		15	0.479	65
		30	0.510	65
		45	1.260	65
		60	0.682	65
Metanol	p-cresol	35	0.313	82
Metanol	Ciclohexano	25	0.0156	125
Metanol	Ciclohexeno	25	0.01043	124
Metanol	Fenol	25	1.333	82
Metanol	n-hexanol	28	0.565	55
Metanol	Metilnaftaleno	25	0.025	82
		35	0.0223	82
Metanol	sec-octanol	28	0.584	55
Metanol	Tolueno	25	0.0099	60
Metanol	Tricloroetileno	27.5	0.0167	54
Metil-n-butil-cetona	n-butanol	37.8	53.4	52
Metil-etil-cetona	Ciclohexano	25	1.775	48
		30	3.60	85
Metil-etil-cetona	Gasolina	25	1.686	64
Metil-etil-cetona	n-heptano	25	1.548	112
Metil-etil-cetona	n-hexano	25	1.775	112
		37.8	2.22	52
Metil-etil-cetona	2-metil furano	25	84.0	109
Metil-etil-cetona	Monoclorobenceno	25	2.36	68
Metil-etil-cetona	Nafta	26.7	0.885†	6
Nicotina	Tetracloruro de carbono	25	9.50	34
Metil-etil-cetona	1,1,2-tricloroetano	25	3.44	68
Metil-etil-cetona	Tricloroetileno	25	3.27	68
Metil-etil-cetona	2,2,4-trimetilpentano	25	1.572	64
Nitrato de sodio	Dioxano	25	0.0246	95
α-picolina	Benceno	20	8.75	14
α-picolina	Di-isobutileno	20	1.360	14
α-picolina	Heptanos (mezclados)	20	1.378	14
α-picolina	Metilciclohexano	20	1.00	14
Piridina	Benceno	15	2.19	110
		25	3.00	105
		25	2.73	120
		45	2.49	110
		60	2.10	110
Piridina	Monoclorobenceno	25	2.10	77
Piridina	Tolueno	25	1.900	120
Piridina	Xileno	25	1.260	120
iso-propanol	Acetato de etilo	0	0.200	5
		20	1.205	5
iso-propanol	Benceno	25	0.276	69
iso-propanol	Ciclohexano	25	0.0282	123
iso-propanol	Ciclohexeno	15	0.0583	124
		25	0.0682	124
		35	0.1875	124
iso-propanol	Éter diisopropílico	25	0.406	35
iso-propanol	Tetracloroetileno	25	0.388	7
iso-propanol	Tetracloruro de carbono	20	1.405	25
iso-propanol	Tolueno	25	0.1296	121
n-propanol	Acetato de etilo	0	1.419	5
		20	1.542	5
n-propanol	Acetato de n-propilo	20	1.55	106
		35	2.14	106
n-propanol	Alcohol iso-amílico	25	3.34	20
n-propanol	Benceno	37.8	0.650	61
n-propanol	n-butanol	37.8	3.61	61
n-propanol	Ciclohexano	25	0.1553	123
		35	0.1775	123
n-propanol	n-heptano	37.8	0.540	61
n-propanol	n-hexano	37.8	0.326	61
n-propanol	Tolueno	25	0.299	2
Sulfato cúprico	n-butanol	30	0.000501	9
Sulfato cúprico	sec-butanol	30	0.00702	9
Sulfato cúprico	Pentanoles mezcladores	30	0.000225	9
Trimetilamina	Benceno	25	0.857	51
		70	2.36	51

TABLA 15-5 Lista

Comp
A = cetano
Benceno
n-heptano
A = ciclohexano
Benceno
Benceno
A = docosano
1,6-difenilhexano
A = dodcano
Metilnaftaleno
Metilnaftaleno
A = etilbenceno
Estireno
A = etilén glicol
Acetona
Acetona
Acetona
Acetona
Acetona
A = furfural
Trilinoleína
Trioleína
A = glicérol
Etanol
Etanol
A = n-heptano
Benceno
Benceno
Benceno
Ciclohexano
Ciclohexano
Ciclohexano
Etilbenceno
Etilbenceno
Etilbenceno
Etilbenceno
Etilbenceno
Metilciclohexano
Tolueno
Tolueno
Tolueno
Tolueno
Tolueno
Tolueno
Tolueno
m-xileno
o-xileno
p-xileno
A = n-hexano
Benceno
A = neo-hexano
Ciclohexano
A = metilciclohexano
Tolueno

TABLA 15-5 Lista escogida de sistemas ternarios (Continuación).

	Ref.	Componente B	Componente S	Temp., °C	K_1	Ref.
00857	36	A = cetano				
0589	5	Benceno	Anilina	25	1.290	47
238	5	n-heptano	Anilina	25	0.0784	47
01022	4	A = ciclohexano				
600	65	Benceno	Furfural	25	0.680	44
479	65	Benceno	Nitrometano	25	0.397	127
510	65	A = docosano				
260	65	1,6-difenilhexano	Furfural	45	0.980	11
682	65			80	1.100	11
313	82			115	1.062	11
0156	125	A = dodecano				
01043	124	Metilnaftaleno	β, β' -iminodipropionitrilo	ca. 25	0.625	92
333	82	Metilnaftaleno	β, β' -oxidipropionitrilo	ca. 25	0.377	92
565	55	A = etilbenceno				
025	82	Estireno	Etilén glicol	25	0.190	10
0223	82	A = etilén glicol				
584	55	Acetona	Acetato de amilo	31	1.838	86
0099	60	Acetona	Acetato n-butilo	31	1.940	86
0167	54	Acetona	Acetato de etilo	31	1.850	86
4	52	Acetona	Butirato de etilo	31	1.903	86
775	48	Acetona	Ciclohexano	27	0.508	86
60	85	Acetona	Propionato de etilo	31	2.32	86
686	64	A = furfural				
548	112	Trilinoleína	n-heptano	30	47.5	15
775	112			50	21.4	15
22	52			70	19.5	15
0	109	Trioleína	n-heptano	30	95	15
36	68			50	108	15
885†	6			70	41.5	15
50	34	A = glicerol				
44	68	Etanol	Benceno	25	0.159	62
27	68	Etanol	Tetracloruro de carbono	25	0.0667	63
572	64	A = n-heptano				
0246	95	Benceno	Etilén glicol	25	0.300	50
75	14			125	0.316	50
360	14	Benceno	β, β' -tiopropionitrilo	25	0.350	92
378	14	Benceno	Trietilén-glicol	25	0.351	89
00	14	Ciclohexano	Alcohol bencílico	0	0.107	29
19	110			15	0.267	29
00	105	Ciclohexano	Anilina	25	0.0815	47
73	120	Ciclohexano	Dimetilformamida	20	0.1320	28
49	110	Ciclohexano	Furfural	30	0.0635	78
10	110	Etilbenceno	Dipropilén glicol	25	0.329	90
10	77	Etilbenceno	β, β' -oxidipropionitrilo	25	0.180	101
900	120	Etilbenceno	β, β' -tiopropionitrilo	25	0.100	101
260	120	Etilbenceno	Trietilén glicol	25	0.140	89
200	5	Metilciclohexano	Anilina	25	0.087	116
205	5	Tolueno	Alcohol bencílico	0	0.694	29
276	69	Tolueno	Anilina	0	0.577	27
0282	123			13	0.477	27
0583	124			20	0.457	27
0682	124			40	0.425	27
1875	124	Tolueno	Carbonato de propileno	20	0.732	39
406	35	Tolueno	Dimetilformamida	0	0.667	28
388	7	Tolueno	Dipropilén glicol	25	0.331	90
405	25	Tolueno	Etilén glicol	25	0.150	101
1296	121	Tolueno	β, β' -tiopropionitrilo	25	0.150	101
419	5	Tolueno	Trietilén glicol	25	0.289	89
542	5	m-xileno	β, β' -tiopropionitrilo	25	0.050	101
55	106	o-xileno	β, β' -tiopropionitrilo	25	0.150	101
14	106	p-xileno	β, β' -tiopropionitrilo	25	0.080	101
34	20					
550	61	A = n-hexano				
51	61	Benceno	Etilenediamina	20	4.14	23
1553	123					
1775	123					
540	61	A = neo-hexano				
126	61	Ciclopentano	Anilina	15	0.1259	96
599	2			25	0.311	96
00501	9	A = metilciclohexano				
00702	9	Tolueno	Metilperfluorooctanoato	10	0.1297	58
00225	9			25	0.200	58
457	51					
46	51					

TABLA 15-5 Lista escogida de sistemas ternarios (Continuación).

Componente B	Componente S	Temp., °C	K1	Ref.
A = iso-octano				
Benceno	Furfural	25	0.833	44
Ciclohexano	Furfural	25	0.1076	44
n-hexano	Furfural	30	0.083	78
A = perfluoroheptano				
Óxido perfluorocíclico	n-heptano	30	0.329	58
Óxido perfluorocíclico	Tetracloruro de carbono	30	0.1370	58
A = perfluoro-n-hexano				
n-hexano	Benceno	30	6.22	80
n-hexano	Disulfuro de carbono	25	6.50	80
A = perfluoro- <i>tri</i> -n-butilamina				
Iso-octano	Nitrooctano	25	3.59	119
		31.5	2.36	119
		33.7	4.56	119
A = tolueno				
Acetona	Etilén glicol	0	0.286	100
		24	0.326	100
A = trietilén glicol				
α -picolina	Diisobutileno	20	0.445	14
α -picolina	Heptanos mezclados	20	0.317	14
α -picolina	Metilciclohexano	20	3.87	14
A = trioleína				
Ácido oleico	Propano	85	0.138	46

* Concentraciones en lb-mol/pie³.

† Concentraciones en fracción de volumen.

Referencias:

1. Alberty y Washburn, *J. Phys. Chem.*, **49**, 4 (1945).
2. Baker, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1182 (1955).
3. Bancroft y Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 347 (1942).
4. Barbaud, *Compt. rend.*, **182**, 1279 (1926).
5. Beech y Glasstone, *J. Chem. Soc.*, 1938, 67.
6. Berg, Manders y Switzer, *Chem. Eng. Progr.*, **47**, 11 (1951).
7. Bergelin, Lockhart y Brown, *Trans. Am. Inst. Chem. Engr.*, **39**, 173 (1943).
8. Berndt y Lynch, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 282 (1944).
9. Blumberg, Cejtin y Fuchs, *J. Appl. Chem.*, **10**, 407 (1960).
10. Boobar et al., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2922 (1951).
11. Briggs y Comings, *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 411 (1943).
12. Buchanan, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2449 (1952).
13. Chang y Moulton, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2350 (1953).
14. Charles y Morton, *J. Appl. Chem.*, **7**, 39 (1957).
15. Church y Briggs, *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 207 (1964).
16. Colburn y Phillips, *Trans. Am. Inst. Chem. Engr.*, **40**, 333 (1944).
17. Conti, Othmer y Gilmont, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 301 (1960).
18. Conway y Norton, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1433 (1951).
19. Conway y Phillips, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1474 (1954).
20. Coull y Hope, *J. Phys. Chem.*, **39**, 967 (1935).
21. Crittenden y Hixson, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 265 (1954).
22. Crook y Van Winkle, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1474 (1954).
23. Cumming y Morton, *J. Appl. Chem.*, **3**, 358 (1953).
24. Davison, Smith y Hood, *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 304 (1966).
25. Denzler, *J. Phys. Chem.*, **49**, 358 (1945).
26. Drouillon, *J. chim. phys.*, **22**, 149 (1925).
27. Durand y Gladel, *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **9**, 296 (1954).
28. Durand y Gladel, *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **11**, 811 (1956).
29. Durand y Gladel, *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **10**, 585 (1955).
30. Eaglesfield, Kelly y Short, *Ind. Chemist*, **29**, 147, 243 (1953).
31. Elgin y Browning, *Trans. Am. Inst. Chem. Engr.*, **31**, 639 (1935).
32. Fairburn, Cheney y Chernovsky, *Chem. Eng. Progr.*, **43**, 280 (1947).
33. Forbes y Coolidge, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 150 (1919).
34. Fowler y Noble, *J. Appl. Chem.*, **4**, 546 (1954).
35. Frere, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2365 (1949).
36. Fritzsche y Stockton, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 737 (1946).
37. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3183 (1940).
38. Garner, Ellis y Roy, *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 14 (1953).
39. Gladel y Lablaude, *Rev. Inst. Franc. Pétrole*, **12**, 1236 (1957).
40. Griswold, Chew y Klecka, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1246 (1950).
41. Griswold, Ch. y Winsauer, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2352 (1949).
42. Griswold, Klecka y West, *Chem. Eng. Progr.*, **44**, 839 (1948).
43. Hand, *J. Phys. Chem.*, **34**, 1961 (1930).
44. Henty, McManamey y Price, *J. Appl. Chem.*, **14**, 148 (1964).
45. Hirata y Hirose, *Kagaku Kogaku*, **27**, 407 (1963).
46. Hixon y Bockelmann, *Trans. Am. Inst. Chem. Engr.*, **38**, 891 (1942).

47. Hunter y Brown, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1343 (1947).
48. Jeffreys, *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 320 (1963).
49. Johnson y Bliss, *Trans. Am. Inst. Chem. Engr.*, **42**, 331 (1946).
50. Johnson y Francis, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1662 (1954).
51. Jones y Grigsby, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 378 (1952).
52. Jones y McCants, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1956 (1954).
53. Knight, *Trans. Am. Inst. Chem. Engr.*, **39**, 439 (1943).
54. Krishnamurty, Murti y Rao, *J. Sci. Ind. Res.*, **12B**, 583 (1953).
55. Krishnamurty y Rao, *J. Sci. Ind. Res.*, **14B**, 614 (1955).
56. Krishnamurty y Rao, *Trans. Indian Inst. Chem. Engr.*, **6**, 153 (1954).
57. Krishnamurty, Rao y Rao, *Trans. Indian Inst. Chem. Engr.*, **6**, 161 (1954).
58. Kyle y Reed, *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 266 (1960).
59. Laddha y Smith, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 494 (1948).
60. Mason y Washburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2076 (1937).
61. McCants, Jones y Hopson, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 454 (1953).
62. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3183 (1940).
63. McDonald, Kluender y Lane, *J. Phys. Chem.*, **46**, 946 (1942).
64. Moulton y Walkey, *Trans. Am. Inst. Chem. Engr.*, **40**, 695 (1944).
65. Mueller, Pugsley y Ferguson, *J. Phys. Chem.*, **35**, 1314 (1931).
66. Murty, Murty y Subrahmanyam, *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 335 (1966).
67. Murti, Venkataratnam y Rao, *J. Sci. Ind. Res.*, **13B**, 392 (1954).
68. Newman, Hayworth y Treybal, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2039 (1949).
69. Olsen y Washburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 303 (1935).
70. Othmer, *Chem. Met. Eng.*, **43**, 325 (1936).
71. Othmer, Bergen, Schlechter y Bruins, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 890 (1945).
72. Othmer y Ku, *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 42 (1959).
73. Othmer y Settrano, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1030 (1949).
74. Othmer y Tobias, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 690 (1942).
75. Othmer, White y Treuger, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1240 (1941).
76. Ovaline y Van Winkle, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1668 (1952).
77. Peake y Thompson, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2439 (1952).
78. Pennington y Marwill, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1371 (1953).
79. Pilloton, *A.S.T.M. Spec. Tech. Publ.*, **238**, 5 (1958).
80. Pliskin y Treybal, *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 49 (1966).
81. Pratt y Glover, *Trans. Inst. Chem. Engr. (London)*, **24**, 52 (1946).
82. Prutton, Walsh y Desai, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1210 (1950).
83. Rao, Ramamurty y Rao, *Chem. Eng. Sci.*, **8**, 265 (1958).
84. Rao y Rao, *J. Appl. Chem.*, **6**, 270 (1956).
85. Rao y Rao, *J. Appl. Chem.*, **7**, 659 (1957).
86. Rao y Rao, *J. Sci. Ind. Res.*, **14B**, 204 (1955).
87. Rao y Rao, *J. Sci. Ind. Res.*, **14B**, 444 (1955).
88. Rao y Rao, *Trans. Indian Inst. Chem. Engr.*, **7**, 78 (1954-1955).
89. Rifai, *Riv. Combust.*, **11**, 811 (1957).
90. Rifai, *Riv. Combust.*, **11**, 829 (1957).
91. Saletore, Mency Warhadpande, *Trans. Indian Inst. Chem. Engr.*, **2**, 16 (1950).
92. Saunders, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 121 (1951).
93. Schot y Lynch, *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 215 (1966).

94. Schweppe y Lora
95. Selikson y Ricci, *J.*
96. Serjian, Spurr y Gi
97. Sherwood, Evans
98. Sidgwick, Pickton
99. Simonsen y Washl
100. Sims y Bolme, *J. C*
101. Skinner, *Ind. Eng.*
102. Skrzec y Murphy,
103. Smith, *J. Phys. Ch*
104. Smith, *J. Phys. Ch*
105. Smith, *J. Phys. Ch*
106. Smith y Bonner, *b*
107. Smith y Drexel, *It*
108. Smith, Foecking y
109. Smith y La Bonte,
110. Smith, Subolt y D
111. Tarsenkov y Paul
112. Treybal y Vondrah

ETAPA SENCILLA

Como se definió con la extracción líquido cedimientos de labor contacto con un diso solutos alimentados, o, de preferencia, en aproximadamente 1: ha detenido y se ha líquido clase se aisla

El coeficiente de medio de un balance mentación F , de refi del soluto en la alime peso del soluto en el (15-8)].

Sin embargo, se prefiri en el extracto y_2 y en

ETAPAS TEÓRIC

Después de un cont restante de la solu ner en contacto con Este método de extr es un excelente proc tracto y refinado se p los datos de equilibri eliminación de solut

El número de etap zar una composición croft X_n , se puede del disolvente de es S' / F' se mantien $y_2 = 0$ (presaturado cada etapa [Ec. (15-

	Ref.
333	44
1076	44
383	78
329	58
1370	58
22	80
30	80
19	119
16	119
16	119
286	100
326	100
145	14
117	14
17	14
138	46

94. Schweppe y Lorah, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2391 (1954).
 95. Selikson y Ricci, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2474 (1942).
 96. Serjian, Spurr y Gibbons, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1763 (1946).
 97. Sherwood, Evans y Longcor, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1144 (1939).
 98. Sidgwick, Pickford y Wilsdon, *J. Chem. Soc.*, **99**, 1122 (1911).
 99. Simonsen y Washburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 235 (1946).
 100. Sims y Bolme, *J. Chem. Eng. Data*, **10**, 111 (1965).
 101. Skinner, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 222 (1955).
 102. Skrzec y Murphy, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2245 (1954).
 103. Smith, *J. Phys. Chem.*, **45**, 1301 (1941).
 104. Smith, *J. Phys. Chem.*, **46**, 229 (1942).
 105. Smith, *J. Phys. Chem.*, **46**, 376 (1942).
 106. Smith y Bonner, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 896 (1950).
 107. Smith y Drexel, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 601 (1945).
 108. Smith, Foscking y Barber, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2289 (1949).
 109. Smith y La Bonte, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2740 (1952).
 110. Smith, Stibolt y Day, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 190 (1951).
 111. Tarsenkov y Paul'sen, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)*, **7**, 2143 (1937).
 112. Treybal y Vondrak, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1761 (1949).

113. Treybal, Weber y Daley, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 817 (1946).
 114. Upchurch y Van Winkle, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 618 (1952).
 115. Varteressian y Fenske, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 928 (1936).
 116. Varteressian y Fenske, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 270 (1937).
 117. Venkataratnam, Rao y Rao, *Chem. Eng. Sci.*, **7**, 102 (1957).
 118. Vold y Washburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 4217 (1932).
 119. Vreeland y Dunlap, *J. Phys. Chem.*, **61**, 329 (1957).
 120. Vriens y Modcalf, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1098 (1953).
 121. Washburn y Beguin, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 579 (1940).
 122. Washburn, Beguin y Beckford, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1964 (1939).
 123. Washburn, Brockway, Graham y Deming, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1886 (1942).
 124. Washburn, Graham, Arnold y Transue, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1454 (1940).
 125. Washburn y Spencer, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 361 (1934).
 126. Washburn y Strandskov, *J. Phys. Chem.*, **48**, 241 (1944).
 127. Weck y Hunt, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2521 (1954).
 128. Weiser y Geankoplis, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 858 (1955).
 129. Westwater, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 451 (1955).
 130. Westwater y Audrieth, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 128 (1954).
 131. Woodman, *J. Phys. Chem.*, **30**, 1283 (1926).

MÉTODOS DE CÁLCULO

ETAPA SENCILLA

Como se definió con anterioridad, una etapa de equilibrio o teórica en la extracción líquido-líquido se utiliza, en forma rutinaria, en los procedimientos de laboratorio. Una solución de alimentación se pone en contacto con un disolvente inmiscible para eliminar uno o más de los solutos alimentados. Esto se puede realizar en un túnel de separación o, de preferencia, en un recipiente agitado que pueda producir gotas de aproximadamente 1 mm de diámetro. Después de que la agitación se ha detenido y se ha logrado la separación de fases, las dos capas de líquido clase se aíslan por decantación.

El coeficiente de distribución de equilibrio se puede calcular por medio de un balance de materia, en el que se utiliza el peso de la alimentación F , de refinado R y del extracto E más la fracción en peso del soluto en la alimentación x_f y del refinado x_r , cuando la fracción en peso del soluto en el disolvente de extracción y_e es igual a cero [Ec. (15-8)].

$$K = \frac{y_e}{x_r} = \frac{R}{E} \left[\frac{F x_f}{R x_r} - 1 \right] \quad (15-8)$$

Sin embargo, se prefiere un análisis real de la fracción en peso de soluto en el extracto y_e y en el refinado x_r .

ETAPAS TEÓRICAS CON FLUJO TRANSVERSAL

Después de un contacto líquido-líquido en una sola etapa, la fase restante de la solución de alimentación (refinado) se puede poner en contacto con más cantidad de disolvente de extracción fresco. Este método de extracción con flujo transversal (véase la Fig. 15-4) es un excelente procedimiento de laboratorio, porque las fases de extracto y refinado se pueden analizar después de cada etapa para generar los datos de equilibrio. Además, se puede demostrar la factibilidad de eliminación de soluto a bajos niveles.

El número de etapas con flujo transversal N requeridas para alcanzar una composición específica de refinado, en coordenadas de Bancroft X_n , se puede calcular directamente si K' es constante, la razón del disolvente de extracción respecto al disolvente de alimentación S'/F' se mantiene constante y el disolvente fresco de extracción $Y_e = 0$ (presaturado con el disolvente de alimentación) se utiliza en cada etapa [Ec. (15-9)].

$$N = \frac{\log (X_f/X_n)}{\log (K'S'/F' + 1)} \quad (15-9)$$

El método con flujo transversal no suele ser atractivo, desde el punto de vista económico, para los grandes procesos comerciales, porque el empleo del disolvente es elevado y la concentración del soluto en el extracto combinado es reducida.

ETAPAS TEÓRICAS A CONTRACORRIENTE

El principal objetivo del cálculo del número de etapas teóricas (o unidades de transferencia de masa) en el diseño de un proceso de extracción líquido-líquido es evaluar el compromiso entre las dimensiones del equipo, o el número requerido de contactores y la razón del disolvente de extracción respecto a las velocidades necesarias de flujo de alimentación para lograr la transferencia de masa deseada de una fase a la otra. En cualquier proceso de transferencia de masa puede haber un número infinito de combinaciones de las velocidades de flujo, el número de etapas y los grados de transferencia del soluto. El óptimo está determinado por las consideraciones económicas.

El número de etapas requeridas se puede mantener en un mínimo al seleccionar un disolvente con un alto coeficiente de distribución o al operar con una razón elevada del disolvente de extracción respecto a la alimentación. Sin embargo, una velocidad elevada de flujo del disolvente requiere por lo general, un alto costo de operación debido al costo de recuperación del disolvente. Una velocidad elevada de flujo del disolvente debe compararse cuidadosamente con un incremento en el costo de capital, debido a un equipo más alto o en mayor cantidad, para lograr más etapas teóricas (o unidades de transferencia de masa) y reducir el flujo requerido del disolvente. Por lo general, el costo de operación de un extractor es bastante bajo en comparación con el costo de operación de una columna de destilación para la recuperación del disolvente.

El otro objetivo común para el cálculo del número de etapas teóricas a contracorriente (o unidades de transferencia de masa) es evaluar el comportamiento del equipo de prueba para la extracción líquido-líquido en una planta piloto o evaluar el equipo de producción en una planta industrial. La mayor parte del equipo para la extracción líquido-líquido de uso común se puede diseñar para lograr el equivalente de 1 a 8 etapas teóricas a contracorriente, con algunos diseños hechos para lograr de 10 a 12 etapas teóricas.

Método del triángulo recto Este método es un tipo riguroso de Ponchon-Savarit de técnica gráfica para la determinación del número de etapas teóricas a contracorriente para un sistema ternario (Fig. 15-11). El eje horizontal representa la concentración del soluto en fracciones en peso x o y . El eje vertical es la fracción en peso del disolvente de extracción. La fracción en peso del disolvente de alimentación es simple-

- 7).
 1, 331 (1946).
 54).
 1.
 14).
 243).
 583 (1953).
 1955).
 m. Engr., **6**, 153 (1954).
 m. Engr., **6**, 161 (1954).
 1.
 1373).
 154 (1953).
 946 (1942).
 40, 695 (1944).
 1314 (1931).
 m., **11**, 335 (1966).
 1, 392 (1954).
 61, 2039 (1949).
 135).
 hem., **37**, 890 (1945).
 19).
 1.
 40 (1941).
 1952).
 152).
 1953).
 1.
 5).
 24, 52 (1946).
 1 (1950).
 1958).
 1954-1955).
 hem. Engr., **2**, 16 (1950).
 1).

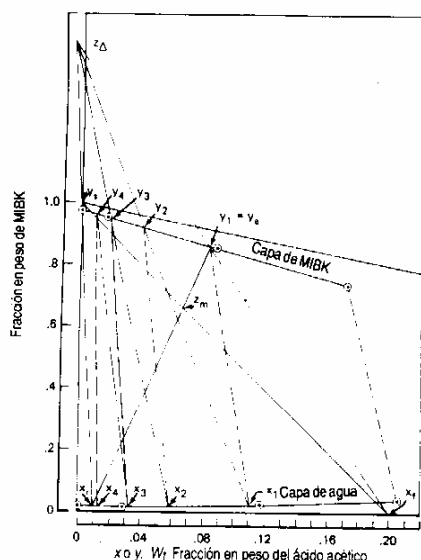


FIG. 15-11 Etapas gráficas de triángulo recto.

mente la cantidad restante, de tal manera que la suma de las tres fracciones en peso sea igual a 1.0.

Para el sistema formado por agua, ácido acético y MIBK de la figura 15-11, la capa de refinado (agua) representa la curva de solubilidad con bajas concentraciones de MIBK y la capa de extracto (MIBK) representa la curva de solubilidad con elevadas concentraciones de MIBK. Las líneas punteadas son las líneas de unión que conectan las dos capas en equilibrio, como se dan en la tabla 15-1. En el ejemplo 2 se describe el método del triángulo recto para el cálculo del número de etapas teóricas requeridas.

Ejemplo 2 Una corriente de alimentación de 100 kg/h que contiene 20% en peso de ácido acético en agua se va a extraer con 200 kg/h de MIBK recirculada, que contiene 0.1% en peso de ácido acético y 0.01% de agua. La concentración de ácido acético en el refinado acuoso se va a reducir hasta 1%. Calcúlese el número de etapas teóricas requeridas y la composición del extracto.

La concentración de soluto en la alimentación, $x_f = 0.20$, en el refinado $x_r = 0.01$ y en el disolvente de extracción $y_s = 0.001$ se puede ubicar en el diagrama. Por consiguiente, el punto de mezcla z_m se puede calcular a partir de la alimentación $F = 100$ kg/h y del disolvente $S = 200$ kg/h que entran al extractor [Ec. (15-10)].

$$z_m = (Fx_f + Sy_s)/(F + S) \quad (15-10)$$

El punto de mezcla, $z_m = 0.0673$, cae sobre la línea recta que une x_f y y_s . Por lo tanto, la composición del extracto se determina al trazar una línea recta de x_r a z_m hasta que la línea corte la línea del extracto, en la composición final de éste, $y_e = 0.084$. Posteriormente se calcula el punto z_A en el cruce de las dos líneas. Una línea enlaza las composiciones de alimentación y de extracto, x_f y y_e . La otra línea conecta las composiciones de refinado y disolvente x_r y y_s .

El escalonamiento gráfico de las etapas teóricas se inicia en la composición del extracto y_e y se traza una línea de unión (paralela a la más cercana) a la composición del refinado que sale de la etapa 1, $x_1 = y_e/K = 0.084 (0.117/0.089) = 0.1104$. La magnitud de la corriente de extracto se puede calcular por el balance de materia, $E = (F + S)(z_m - x_r)/(y_e - x_r)$. A continuación se traza una línea recta entre x_1 y z_m para determinar la composición del extracto, que sale de la etapa 2, $y_2 = 0.0415$. Se traza otra línea de unión para determinar la composición del refinado que sale de la etapa 2, x_2 , y el procedimiento de escalonamiento continúa hasta llegar a la composición final del refinado, $x_r = 0.01$. Para ello se requieren cuatro etapas teóricas y fracción. Foust, Wenzel, Clump, Mausy y Anderson (*Prin-*

ciples of Unit Operations, 2d ed., Wiley, New York, 1980) y Treybal (*Mass-Transfer Operations*, 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1980) dan detalles adicionales sobre la derivación de este procedimiento.

Métodos abreviados A menudo se prefieren estos métodos para los cálculos repetitivos de los datos proporcionados por una planta piloto y las diferentes condiciones de diseño. En los cálculos de destilación, la suposición de las velocidades de flujo molar constante del vapor y líquido dio por resultado el método de cálculo escalonado de McCabe-Thiele, con líneas de operación rectas y una línea curva de equilibrio. Un concepto similar se puede lograr en la extracción líquido-líquido al suponer una velocidad de flujo constante para el disolvente de alimentación F' y una velocidad de flujo constante para el disolvente de extracción S' , a través del extractor. Por lo tanto, las concentraciones del soluto están dadas por la razón en peso del soluto respecto al disolvente de alimentación X y la razón en peso del soluto respecto al disolvente de extracción Y , es decir, coordenadas de Bancroft. Estas concentraciones y coordenadas dan por resultado, esencialmente, una línea recta de operación en el diagrama XY para las etapas 2 a $r - 1$, en la figura 15-12. Los datos de equilibrio utilizados para ponderar estas razones siguen segmentos de línea recta en una gráfica log-log (véase la Fig. 15-9). Por consiguiente, el principal problema es la evaluación de la razón primaria del disolvente de extracción respecto al disolvente de alimentación que pasa a través del extractor en las etapas 2 a $r - 1$.

Robbins ("Liquid-Liquid Extraction," en Schweitzer, *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York, 1979, sec. 1.9) informa que la mayor parte de los sistemas de extracción líquido-líquido se puede tratar como si tuviera A) disolventes inmiscibles, B) disolventes parcialmente miscibles con una baja concentración de soluto en el extracto, o C) disolventes parcialmente miscibles con una elevada concentración de soluto en el extracto.

En el caso A, los disolventes son inmiscibles, de tal manera que la velocidad de disolvente de alimentación (considerado solo) en la corriente de alimentación F' es la misma que la velocidad del disolvente de alimentación (considerado solo) en la corriente de refinado R' . De manera similar, la velocidad del disolvente de extracción (considerado solo) es la misma en la corriente de entrada S' que en la corriente de extracto que sale E' (Fig. 15-12). En consecuencia, la razón de las velocidades de flujo del disolvente de extracción respecto al disolvente de alimentación es $S'/F' = E'/R'$. Se puede expresar un balance de materia en el extremo de alimentación del extractor, hasta cualquier etapa n hacia abajo (véase la Fig. 15-12) y después acomodarse para

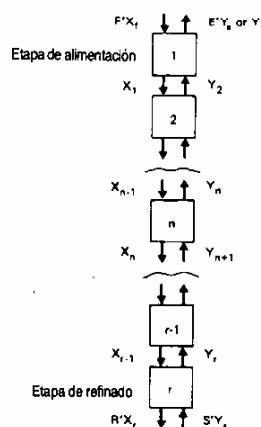


FIG. 15-12 Cascada de extracción a contracorriente.

obtener una línea de op
diente F'/S' [Ec. (15-1

$$Y_{n+1}$$

En forma análoga, li
partir de un balance de
hasta la etapa n , hacia l

$$Y_n =$$

El balance general de
(15-13).

$$Y_r$$

Los puntos terminale
(Fig. 15-13) son X_r y
puede escalonar gráf
la correlación de Hanc
do la línea de equilib
línea de operación tan
puede calcular con un
(15-15)]. Cuando la in

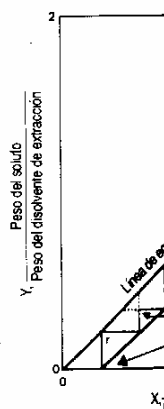


FIG. 15-13 Cálculo nadas de Bancroft).

cerro, debe utilizarse
representa el coeficien
en el punto Y_1 .

Cuando $\mathcal{E} \neq 1.0$,

$$N = \frac{\ln \left[\frac{Y_1 - Y_s}{Y_r - Y_s} \right]}{\ln \mathcal{E}}$$

Cuando $\mathcal{E} = 1.0$,

El valor de m represen
[Ec. (15-4)]. Esto es ig
cuando la línea de equ

1980) y Treybal (Mass, 1980) dan detalles adi-

a estos métodos para dos por una planta p- cálculos de destila- molar constante del álculo escalonado de y una línea curva de n la extracción líqui- nstante para el disol- Por lo tanto, las con- peso del soluto res- en peso del soluto co- coordenadas de Ban- por resultado, esen- iagrama XY para las equilibrio utilizados le línea recta en una nte, el principal pro- disolvente de extrac- se pasa a través del

veitser, Handbook of McGraw-Hill, New de los sistemas de (tuviera A) disolven- scibles con una baja iventes parcialmente to en el extracto.

de tal manera que la erado solo) en la co- sidad del disolvente e de refinado R'. De acción (considerado ue en la corriente de acia, la razón de las respecto al disolven- presar un balance de ctor, hasta cualquier és acomodarse para

* Y₁

obtener una línea de operación del tipo McCabe-Thiele, con una pen- diente F'/S' [Ec. (15-11)].

$$Y_{n+1} = \frac{F'}{S'} X_n + \frac{E'Y_e - F'X_f}{S'} \quad (15-11)$$

En forma análoga, la misma línea de operación se puede obtener a partir de un balance de material en el extremo de refinado del extractor, hasta la etapa n, hacia arriba [Ec. (15-12)].

$$Y_n = \frac{F'}{S'} X_{n-1} + \frac{S'Y_e - R'X_f}{S'} \quad (15-12)$$

El balance general de materia del extractor está dado por la ecuación (15-13).

$$Y_e = \frac{F'X_f + S'Y_e - R'X_f}{E'} \quad (15-13)$$

Los puntos terminales de la línea de operación en el diagrama XY (Fig. 15-13) son X_f, Y_e y X_e, Y_f y el número de etapas teóricas se puede escalar gráficamente. La curva de equilibrio se obtiene de la correlación de Hand mostrada con anterioridad (Fig. 15-9). Cuando la línea de equilibrio es recta, su intersección es igual a cero y la línea de operación también es recta, el número de etapas teóricas se puede calcular con una de las ecuaciones de Kremser [Ecs. (15-14) y (15-15)]. Cuando la intersección de la línea de equilibrio no es igual a

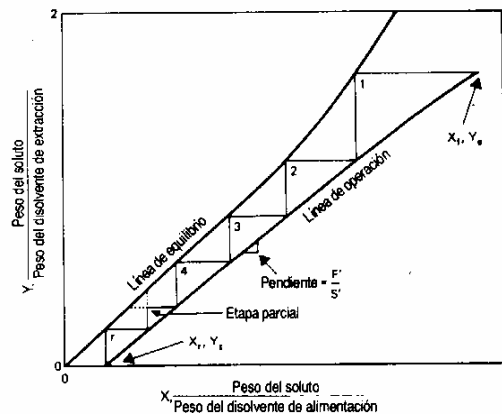


FIG. 15-13 Cálculo gráfico de las etapas a contracorriente (coordenadas de Bancroft).

cero, debe utilizarse el valor de Y_e/K_e' en vez de Y_e/m , donde K_e' representa el coeficiente de distribución, en coordenadas de Bancroft, en el punto Y_e .

Cuando $\mathcal{E} \neq 1.0$,

$$N = \frac{\ln \left[\left(\frac{X_f - Y_e/m}{X_e - Y_f/m} \right) \left(1 - \frac{1}{\mathcal{E}} \right) + \frac{1}{\mathcal{E}} \right]}{\ln \mathcal{E}} \quad (15-14)$$

Cuando $\mathcal{E} = 1.0$,

$$N = \frac{X_f - Y_e/m}{X_e - Y_f/m} - 1 \quad (15-15)$$

El valor de m representa la pendiente de la línea de equilibrio dY/dX [Ec. (15-4)]. Esto es igual que K' [Ec. (15-3)] a bajas concentraciones, cuando la línea de equilibrio es recta. El valor de $\mathcal{E}$, el factor de extrac-

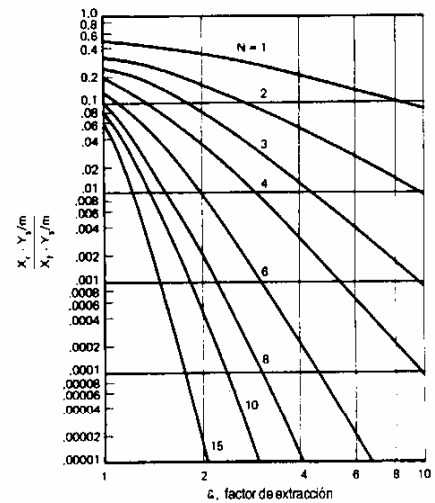


FIG. 15-14 Solución gráfica de la ecuación de Kremser.

ción, se calcula al dividir la pendiente de la línea de equilibrio, m entre la pendiente de la línea de operación F'/S' [Ec. (15-16)].

$$\mathcal{E} = mS'/F' \quad (15-16)$$

La solución de la ecuación de Kremser se muestra gráficamente en la figura 15-14. Cuando un sistema tiene un número constante de etapas teóricas N , la concentración del soluto en el refinado X_f se puede evaluar fácilmente, como resultado del cambio de la razón del disolvente respecto a la alimentación [Ecs. (15-17) y (15-18)].

Cuando $\mathcal{E} \neq 1.0$,

$$\frac{X_f - Y_e/m}{X_e - Y_f/m} = \frac{\mathcal{E} - 1}{\mathcal{E}^{N+1} - 1} \quad (15-17)$$

Cuando $\mathcal{E} = 1.0$,

$$\frac{X_f - Y_e/m}{X_e - Y_f/m} = \frac{1}{N + 1} \quad (15-18)$$

Cuando la línea de equilibrio no es recta, Treybal (*Liquid Extraction*, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1963) recomienda que se utilice el valor de la media geométrica de m . La media geométrica de la pendiente de la línea de equilibrio, a la concentración que la etapa de alimentación m_1 y a la concentración que sale de la etapa de refinado m_r es $\sqrt{m_1 m_r}$.

Ejemplo 3 Resuélvase el problema presentado en el ejemplo 2 utilizando el método abreviado de cálculo, al suponer que los disolventes son inmiscibles (caso A).

El problema,

$$F' = 100(1 - 0.2) = 80 \text{ kg de agua/h}$$

$$X_f = 0.2/0.8 = 0.25 \text{ kg de ácido acético/agua kg}$$

$$X_e = 0.01/0.99 = 0.01 \text{ kg de ácido acético/agua kg}$$

$$S' = 200(1 - 0.001) = 199.8 \text{ kg MIBK/h}$$

$$Y_e = 0.2/199.8 = 0.001 \text{ kg de ácido acético/MIBK/kg}$$

Si se supone que $R' = F'$ y $E' = S'$, Y_e se puede calcular a partir de la ecuación (15-13):

$$Y_e = \frac{80(0.25) + (199.8)(0.001) - 80(0.01)}{199.8} = 0.097 \frac{\text{kg de ácido acético}}{\text{kg MIBK}}$$

Con base en la correlación de los datos de equilibrio (Tabla 15-3), $Y = 0.930(X)^{1.0}$ para un valor de X entre 0.03 y 0.25.

Posteriormente, se calcula $X_1 = (0.097/0.930)^{1/1.0} = 0.128$:

$$m = dY/dX = (0.930)(1.10)(X)^{0.1}, \text{ para } X \text{ entre } 0.03 \text{ y } 0.25$$

$$m_1 = 0.833 \text{ para } X = 0.128$$

$$m_r = dY/dX = K' = 0.656, \text{ para } X \text{ inferior a } 0.03$$

$$K' = 0.656 \text{ para } Y = 0.001$$

$$\mathcal{E} = \sqrt{m_1 m_r} S' / F' = (0.739)(199.8) / 80 = 1.85$$

N se determina con base en la figura 15-14, la ecuación (15-14) o la gráfica de McCabe-Thiele, que aparece en la figura 15-13:

$$N = \ln \left[\frac{(0.25 - 0.001/0.656) \left(1 - \frac{1}{1.85}\right) + \frac{1}{1.85}}{0.01 - 0.001/0.656} \right] = 4.3$$

Con base en los datos de solubilidad a $Y = 0.1039$ (Tabla 15-1) la capa de extracto contiene $5.4/85.7 = 0.0630$ kg de agua/kg de MIBK y $y_E = (0.097)/(1 + 0.097 + 0.063) = 0.084$ fracción en peso de ácido acético en el extracto.

Para los casos B y C, Robbins ("Liquid-Liquid Extraction" en Schweitzer, *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York, 1979, sec. 1.9) desarrolló el concepto de pseudoconcentraciones de soluto para las corrientes de alimentación y de disolvente que entran al extractor y permiten que se utilicen las ecuaciones de Kremser.

En el caso B, los disolventes son parcialmente miscibles y la miscibilidad es casi constante en todo el extractor. Esto ocurre con frecuencia cuando todas las concentraciones de soluto son relativamente bajas. La corriente de alimentación se supone que disuelve al disolvente de extracción, sólo en la etapa de alimentación, y que mantiene la misma cantidad en todo el extractor. En forma similar, se supone que el disolvente de extracción disuelve al disolvente de alimentación, sólo en la etapa de refinado. Con estas suposiciones, la velocidad primaria del disolvente de extracción que se desplaza a través del extractor se supone que es S' , y la velocidad primaria del disolvente de alimentación se supone que es F' . La velocidad del extracto E' es menos que S' y la velocidad del refinado R' es menor que F' , por las solubilidades de los disolventes.

La pendiente de la línea de operación es F'/S' , al igual que en las ecuaciones (15-11) y (15-12), pero sólo las etapas 2 a $r-1$ caen directamente sobre la línea de operación. Y se sabe que X_1 estará en la línea de equilibrio, en equilibrio con Y_r por definición (véase la Fig. 15-12). Se puede calcular una pseudoconcentración de alimentación X_f que caerá en la línea de operación [Ec. (15-11)] en $Y_{r+1} = Y_c$ [Ec. (15-19)].

$$X_f = X_1 + \frac{S' - E'}{F'} Y_c \quad (15-19)$$

En forma similar, se sabe que Y_r estará sobre la línea de equilibrio en X_r (véase la Fig. 15-12). Por consiguiente, se puede calcular una pseudoconcentración de soluto a la entrada del disolvente de extracción Y_f^B que caiga sobre la línea de operación [Ec. (15-12)], donde $X_{r-1} = X_r$ [Ec. (15-20)].

$$Y_f^B = Y_r + \frac{F' - R'}{S'} X_r \quad (15-20)$$

Para el caso B, las dos pseudoconcentraciones de entrada Y_f^B y X_f se pueden utilizar en la ecuación de Kremser con el valor real de X_r y $\mathcal{E} = mS'/F'$ para calcular rápidamente el número de etapas teóricas requeridas. La solución del escalonamiento gráfico que aparece en la figura 15-13 también se puede utilizar. La línea de operación pasará por los puntos X_r , Y_f^B y X_f , y con una pendiente F'/S' . En un ejemplo analizado por Robbins [*Chem. Eng. Prog.*, 76(10), 58 (1980)] las composiciones reales de alimentación y extracto dan un punto a la izquierda de la línea de equilibrio, en una gráfica XY, como la de la figura 15-13, porque la solubilidad del disolvente era muy elevada. Pero el empleo de la pseudoconcentración de alimentación aún da por resultado un cálculo preciso del número de etapas teóricas, como lo confirma el cálculo gráfico del triángulo recto.

Ejemplo 4 Resuélvase el problema planteado en el ejemplo 2, al suponer el caso B. La concentración del soluto (ácido acético) es lo suficientemente baja

en el extracto para suponer que las solubilidades mutuas de los disolventes son casi constantes. El balance de materia se puede calcular por un método iterativo.

Con base en los datos de equilibrio (Tabla 15-1), la pérdida del disolvente de extracción (MIBK) en el refinado será aproximadamente de $0.016/0.984 = 0.0163$ kg de MIBK/kg de agua y la pérdida del disolvente de alimentación (agua) será aproximadamente, de $5.4/85.7 = 0.0630$ kg de agua/kg de MIBK.

Para la primera iteración, se supone que $R' = F' = 80$ kg de agua/h. Por consiguiente, el disolvente de extracción en el refinado es $(0.0163)(80) = 1.30$ kg de MIBK/h. Se estima $E' = 199.8 - 1.3 = 198.5$ kg de MIBK/h. Por lo tanto, el disolvente de alimentación en el extracto es $(0.063)(198.5) = 12.5$ kg de agua/h.

Para la segunda iteración, se calcula $R' = 80 - 12.5 = 67.5$ kg de agua/h y $E' = 199.8 - (0.0163)(67.5) = 198.7$ kg de MIBK/h.

En la tercera iteración converge $R' = 80 - (0.063)(198.7) = 67.5$ kg de agua/h. Y_c se calcula a partir del balance total de materia del extractor, es decir, por medio de la ecuación (15-13):

$$Y_c = \frac{(80)(0.25) + (199.8)(0.001) - (67.5)(0.01)}{198.7} = 0.0983 \text{ kg de ácido acético / kg MIBK}$$

$$Y_c = \frac{0.0983}{1 + 0.0983 + 0.0630} = 0.0846 \text{ fracción en peso de ácido acético en el extracto}$$

Con base en la correlación de los datos de equilibrio (Tabla 15-3)

$$Y_c = 0.930 (X')^{0.10}, \text{ para } X' \text{ entre } 0.03 \text{ y } 0.25$$

La composición del refinado que sale en la etapa de alimentación (la primera etapa) se calcula como sigue:

$$X_1 = (0.0983/0.930)^{1/0.10} = 0.130$$

$$m_1 = dY/dX = (0.930)(1.10)(X')^{0.1} = 0.656$$

$$m_r = dY/dX = K' = 0.656$$

$$m_1 = 0.834 \text{ para } X_1 = 0.13$$

$$m_r = 0.656 \text{ para } X_r = 0.01$$

$$K_r = 0.656 \text{ para } Y_r = 0.001$$

$$\mathcal{E} = \sqrt{m_1 m_r} S' / F' = (0.740)(199.8) / 80 = 1.85$$

X_f^B se calcula a partir de la ecuación (15-19):

$$X_f^B = 0.25 + \frac{(199.8 - 198.7)(0.0983)}{80} = 0.251$$

Y_f^B se calcula a partir de la ecuación (15-20):

$$Y_f^B = 0.001 + \frac{(80 - 67.5)(0.01)}{199.8} = 0.0016$$

N se determina con base en la figura 15-13, la ecuación (15-14) o una gráfica del tipo McCabe-Thiele (Fig. 15-13), para el caso B.

$$N = \frac{\ln \left[\frac{(0.251 - 0.0016/0.656) \left(1 - \frac{1}{1.85}\right) + \frac{1}{1.85}}{0.01 - 0.0016/0.656} \right]}{\ln 1.85} = 4.5 \text{ etapas teóricas}$$

Una situación menos frecuente, el caso C, puede ocurrir cuando la concentración del soluto en el extracto es tan alta que gran cantidad del disolvente de alimentación se disuelve en la corriente de extracto, en la "etapa de alimentación", pero una cantidad relativamente pequeña de disolvente de alimentación (cuando mucho, la décima parte) se disuelve en la corriente de extracto, en la "etapa de refinado". Se supone que la corriente de alimentación disuelve al disolvente de extracción sólo en la etapa de alimentación, al igual que en el caso B. Pero se supone que la corriente de extracto disuelve gran cantidad de disolvente de alimentación que sale de esta etapa, y una cantidad despreciable del que sale en la etapa de refinado. Con estas suposiciones en mente, se supone que la velocidad del disolvente de alimentación primario es R' , para que la pendiente de la línea de operación, para el caso C, sea R'/S' nuevamente, la velocidad del extracto E' es menor que S' y la velocidad del refinado R' es menor que F' .

La pseudoconcentración de alimentación para el caso C, X_f^C , se puede calcular con base en la ecuación (15-21).

$$X_f^C = \frac{F'}{R'} X_1 + \frac{S' - E'}{R'} Y_c \quad (15-21)$$

Y el valor de Y_r caerá en la línea de operación, para el caso C. El factor de extracción para este caso se calcula con base en la ecuación (15-22):

$$\mathcal{E}^C = mS'/R' \quad (15-22)$$

En un diagrama XY puntos X_r y X_1 , Y_f^B , Y_c 15-13. Cuando se en

utiliza la pseudocon (15-21), y el factor de concentración de refinado Y_c se emplean sin nin

Quando es la prime líquido-líquido, puede porque es totalmente i der en forma razonabi coordenadas de Banci forma valiosa de ahor datos de las corridas e ciones de entrada y el pueden realizar fácilm de rutinas de comput equilibrio.

CÁLCULO DE LA MASA A CONTRA

El concepto de la ur hace muchos años, p cede en un contacto Cuando las líneas de sección igual a cero, de transferencia de i idéntica a la ecuació el factor de extracció Cuando $\mathcal{E} \neq 1.0$

$$N_{ex} = \frac{\ln \left[\frac{Y_c - Y_f^B}{Y_c - Y_r} \right]}{\ln \mathcal{E}}$$

El número de unidad mero de etapas teóri (15-24)].

Quando $\mathcal{E} = 1.0$

$$N_{ex} = [($$

La diferencia se vuel de extracción son el

Incluso, el equipo i número de unidad extracción es mayor pas son bajas.

La respuesta de la to a la razón del disol calcular por medio d constante de unidad finado N_{ex} .

Quando $\mathcal{E} \neq 1.0$

$$\frac{X_r - Y_f^B}{X_r - Y_c}$$

Quando $\mathcal{E} = 1.0$

La solución a estu 15-15. Obsérvese q

15 de los disolventes son por un método iterativo. Éstos del disolvente de agua de 0.016/0.984 = 16 de alimentación (agua) g de MIBK.
 17 kg de agua/h. Por con- (0.163)(80) = 1.30 kg de /h. Por lo tanto, el disol- 12.5 kg de agua/h.
 17.5 kg de agua/h y $E' =$

7) = 67.5 kg de agua/h. actor, es decir, por medio

83 kg de ácido acético kg MIBK

10 kg de ácido acético en el extracto

15 la 15-3)

y 0.25

alimentación (la primera

/80 = 1.85

83) = 0.251

10016

acción (15-14) o una a el caso B.

$\frac{1}{1.85}$

= 4.5 etapas teóricas ocurrir cuando la con- an cantidad del disol- extracto, en la "etapa pequeña de disolvente se disuelve en la co- pone que la corriente in sólo en la etapa de ne que la corriente de nentación que sale de a la etapa de refinado. locidad del disolvente e de la línea de opera- dad del extracto E' es que F' . el caso C, X_f se pue-

el caso C. El factor la ecuación (15-22):

(15-22)

En un diagrama XY , para caso C, la línea de operación pasará por los puntos X_r y X_s , Y_f y Y_c con una pendiente R'/S' similar a la figura 15-13. Cuando se emplea la ecuación de Kremser para el caso C se utiliza la pseudoc concentración de alimentación X_f , de la ecuación (15-21), y el factor de extracción $\mathcal{E}$, de la ecuación (15-22). La concentración de refinado X_r y la concentración de entrada del disolvente Y_s se emplean sin ninguna modificación.

Cuando es la primera vez que se enfrenta un problema de extracción líquido-líquido, puede preferirse el método gráfico del triángulo recto, porque es totalmente riguroso para un sistema ternario y se puede entender en forma razonable. Sin embargo, los métodos abreviados, con las coordenadas de Bancroft y las ecuaciones de Kremser, representan una forma valiosa de ahorrar tiempo en los cálculos repetitivos y reducen los datos de las corridas experimentales. El cálculo de las pseudocomposiciones de entrada y el de las etapas en una gráfica de McCabe-Thiele se pueden realizar fácilmente en una calculadora programable o por medio de rutinas de computadora, con una correlación simple de los datos de equilibrio.

CÁLCULO DE LAS UNIDADES DE TRANSFERENCIA DE MASA A CONTRACORRIENTE

El concepto de la unidad de transferencia de masa fue desarrollado hace muchos años, para representar en forma más rigurosa lo que sucede en un contactor diferencial en vez de en un contactor de etapa. Cuando las líneas de operación y equilibrio son rectas, con una intersección igual a cero, la ecuación para calcular el número de unidades de transferencia de masa basada en la fase total del refinado N_{or} es idéntica a la ecuación de Kremser, salvo por el denominador, cuando el factor de extracción no es igual a 1.0 [Ec. (15-23)].

Cuando $\mathcal{E} \neq 1.0$,

$$N_{or} = \frac{\ln \left[\left(\frac{X_f - Y_s/m}{X_r - Y_s/m} \right) \left(1 - \frac{1}{\mathcal{E}} \right) + \frac{1}{\mathcal{E}} \right]}{1 - 1/\mathcal{E}} \quad (15-23)$$

El número de unidades de transferencia de masa N_{or} es idéntico al número de etapas teóricas cuando el factor de extracción $\mathcal{E}$ es 1.0 [Ec. (15-24)].

Cuando $\mathcal{E} = 1.0$,

$$N_{or} = [(X_f - Y_s/m)/(X_r - Y_s/m)] - 1 \quad (15-24)$$

La diferencia se vuelve más pronunciada cuando los valores del factor de extracción son elevados [Ec. (15-25)].

$$N_{or} = N \ln \mathcal{E} / (1 - 1/\mathcal{E}) \quad (15-25)$$

Incluso, el equipo en etapas se puede modelar mejor mediante el número de unidades de transferencia de masa cuando el factor de extracción es mayor que 1.5, en especial si las eficiencias de las etapas son bajas.

La respuesta de la concentración del soluto en el refinado X_r respecto a la razón del disolvente respecto a la alimentación S'/F' , se puede calcular por medio de las ecuaciones (15-26) y (15-27) para un número constante de unidades de transferencia, basadas en la fase total del refinado N_{or} .

Cuando $\mathcal{E} \neq 1.0$,

$$\frac{X_r - Y_s/m}{X_f - Y_s/m} = \frac{1 - 1/\mathcal{E}}{e^{N_{or}(1 - 1/\mathcal{E})} - 1/\mathcal{E}} \quad (15-26)$$

Cuando $\mathcal{E} = 1.0$,

$$\frac{X_r - Y_s/m}{X_f - Y_s/m} = \frac{1}{N_{or} + 1} \quad (15-27)$$

La solución a estas ecuaciones se muestra gráficamente en la figura 15-15. Obsérvese que la composición del refinado no se reduce en for-

ma apreciable cuando el factor de extracción $\mathcal{E}$ se incrementa desde 5 hasta infinito. Esto se debe a que la transferencia de masa de la fase del refinado limita el comportamiento, lo cual es característico en el funcionamiento de muchos dispositivos, incluyendo el equipo real con etapas. Sin embargo, cuando existe un tiempo de residencia suficiente en cada etapa de un dispositivo en etapas, de tal manera que se puedan lograr altas eficiencias de las etapas, el refinado se puede reducir sustancialmente al incrementar el factor de extracción a un valor mayor que 5 (véase la Fig. 15-14). Pero la concentración del soluto en la corriente de extracto debe ser bastante diluida.

Ejemplo 5 Calcúlese el número de unidades de transferencia requeridas para alcanzar la separación en el ejemplo 3. La solución al problema es la misma que en el ejemplo 3, salvo que cambia el denominador en la ecuación final [Ec. (15-25)]:

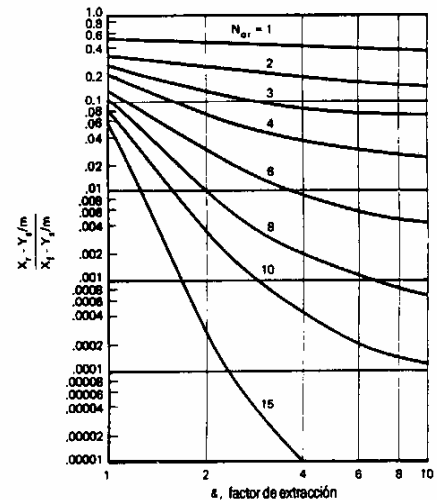


FIG. 15-15 Solución gráfica a las ecuaciones de la unidad de transferencia de masa.

$$N_{or} = 4.5 \frac{\ln 1.85}{1 - 1/1.85} = 6.0 \text{ unidades de transferencia}$$

EFICIENCIA DE LA ETAPA Y LA ALTURA DE UNA ETAPA TEÓRICA O UNIDAD DE TRANSFERENCIA

La eficiencia total de la etapa en un sistema de extracción por etapas es simplemente el número de etapas teóricas dividido entre el número de etapas reales, multiplicado por 100 [Ec. (15-28)].

Porcentaje de eficiencia de la etapa

$$= 100 N / \text{número de etapas reales} \quad (15-28)$$

También se puede contemplar un término similar del número de unidades de transferencia por etapa real.

La altura equivalente a una etapa teórica (HETS) en una torre de extracción es simplemente la altura de la torre Z , dividida entre el número de etapas teóricas obtenidas [Ec. (15-29)].

$$\text{HETS} = Z / N \quad (15-29)$$

En forma similar, la altura de una unidad de transferencia basada en las composiciones de la fase del refinado H_{or} es la altura de la torre dividida entre el número de unidades de transferencia [Ec. (15-30)].

$$H_{or} = Z / N_{or} \quad (15-30)$$

La contribución a la altura de una unidad de transferencia global basada en las composiciones de la fase del refinado es la suma de la contribución debida a la resistencia a la transferencia de masa en la fase del refinado H_r más la contribución de la resistencia a la transferencia de masa en la fase del extracto H_e , dividida entre el factor de extracción $\mathcal{E}$ [Ec. (15-31)].

$$H_{\alpha} = H_r + H_e/\mathcal{E} \quad (15-31)$$

A factores de extracción elevados, la altura de la unidad de transferencia depende, básicamente, de la resistencia a la transferencia del soluto en la fase del refinado.

Los métodos de cálculo intentan cuantificar las resistencias a la transferencia de masa, en términos de las velocidades del refinado R y del extracto E , por área de la sección transversal de la torre A_t , y el coeficiente de transferencia de masa en la fase del refinado k_r , y en la fase del extracto k_e , multiplicado por el área de la interfase para la transferencia de masa (de la gotita) por volumen de torre a [Ec. (15-32) y (15-33)].

$$H_r = R/A_t k_r a \quad (15-32)$$

$$H_e = E/A_t k_e a \quad (15-33)$$

Los coeficientes de transferencia de masa dependen de funciones complejas de la difusividad, viscosidad, densidad, tensión de la interfase y turbulencia. En forma similar, el área de transferencia de masa de las gotitas depende de funciones complejas de la viscosidad, tensión de la interfase, diferencia de densidades, geometría del extractor, intensidad de agitación, diseño del agitador, velocidades de flujo y los depósitos granulares de la interfase. Sólo se ha obtenido un éxito limitado en la correlación del comportamiento del extractor con estos principios básicos. El parámetro H_{α} se relaciona directamente con el criterio final de diseño, que es la altura de una torre de extracción.

ETAPAS DE FRACCIONAMIENTO

Una de las separaciones más complicadas logradas mediante la extracción líquido-líquido es el fraccionamiento. Los dos solutos se pueden separar casi completamente al aislar un soluto b en el disolvente de

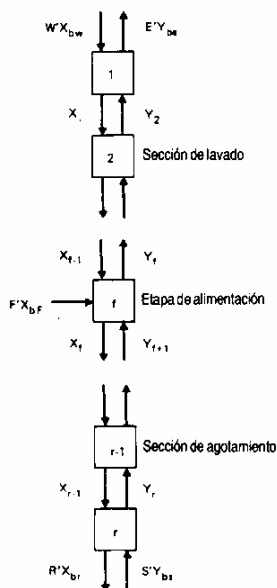


FIG. 15-16 Cascada de fraccionamiento líquido-líquido.

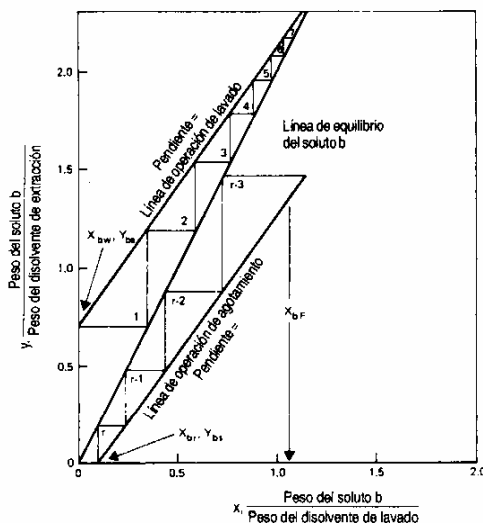


FIG. 15-17 Cálculo gráfico de las etapas de fraccionamiento para el soluto b .

extracción S' , y el otro soluto c , en el disolvente de lavado W' (Fig. 15-16). La sección de fondo de una extracción por fraccionamiento es aproximadamente la misma que las extracciones a contracorrientes descritas con anterioridad, en las que el disolvente de extracción S' entra por el fondo y extrae, es decir, agota uno de los solutos b casi completamente del refinado R' . A medida que la corriente de extracto se desplaza por arriba de la etapa de alimentación, se pone en contacto, a contracorriente, con el disolvente de lavado W' , que extrae el soluto no deseado c de la corriente de extracto. Esto, en efecto, purifica el soluto b que se va a extraer. Las secciones de agotamiento y lavado (enriquecimiento) tienen, cada una, su línea de operación en

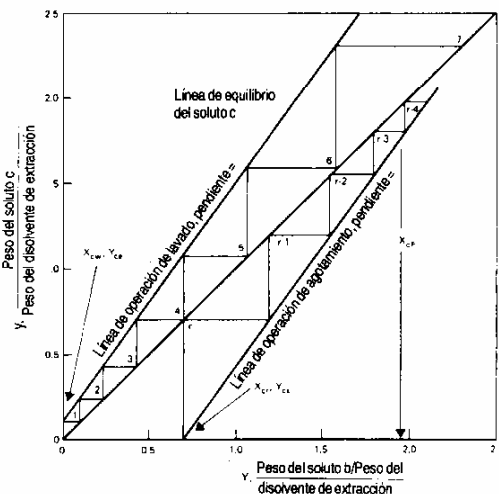


FIG. 15-18 Cálculo gráfico de las etapas de fraccionamiento para el soluto c .

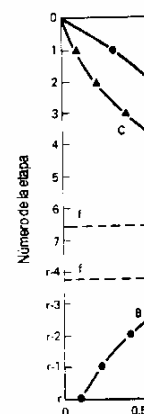


FIG. 15-19 Igual

un diagrama XY del balance total de materia.

Para el caso en que es totalmente inmiscible en la alimentación que 1.0 para el comp [Ec. (15-34)].

Para una separación: *Cascades in Chem* N.J., 1972) informa: al de extracción W' dos pendientes de la

La razón del disolvente en la sección de enriquecimiento se puede seleccionar componente b en la corriente de refinado de alimentación de la de extracto y refinado importante cerca de luto son máximas.

Un balance total de materia, construido (15-18). Las concentraciones de extracto, X_{bw} y Y_{be} , trazarse la línea de operación de la alimentación de la de extracto y refinado importante cerca de luto son máximas.

El número de la corriente de refinado y debe introducirse la

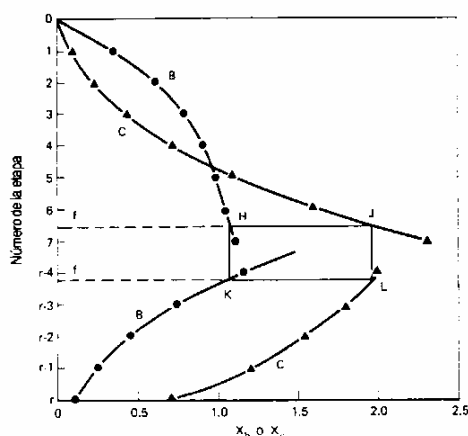
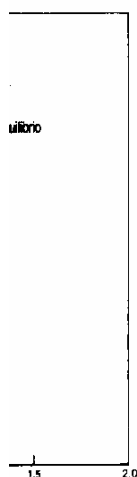


FIG. 15-19 Igualación de las concentraciones en la etapa de equilibrio.

un diagrama XY del tipo McCabe-Thiele (véase la Fig. 15-17). El balance total de materia debe cumplirse en la etapa de alimentación.

Para el caso en que se puede suponer que el disolvente de extracción es totalmente inmiscible con el disolvente de lavado y no existe disolvente en la alimentación, el factor de extracción $\mathcal{E}$ debe ser mayor que 1.0 para el componente b y menor que 1.0 para el componente c [Ec. (15-34)].

$$\mathcal{E} = mS'/W' \quad (15-34)$$

Para una separación simétrica de los componentes b y c , Brian (*Staged Cascades in Chemical Processing*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1972) informa que la relación del disolvente de lavado respecto al de extracción W'/S' debe ser igual a la media geométrica de las dos pendientes de las líneas de equilibrio [Ec. (15-35)].

$$W'/S' = \sqrt{m_b m_c} \quad (15-35)$$

La razón del disolvente de lavado respecto al de extracción es la misma en la sección de enriquecimiento que en la de agotamiento, si no se agrega disolvente en la alimentación. El grado de separación a lograr se puede seleccionar para el proceso de diseño, por ejemplo, 99% del componente b en la corriente de extracto y 99% del componente c en la corriente de refinado. Por lo tanto, se puede seleccionar la velocidad de alimentación de tal manera que las cargas de soluto en las corrientes de extracto y refinado sean razonables. Esto se vuelve especialmente importante cerca de la etapa de alimentación, donde las cargas de soluto son máximas.

Un balance total de materia se puede calcular para el extractor y posteriormente, construir un diagrama XY para cada soluto (Figs. 15-17 y 15-18). Las concentraciones de los solutos en el extremo de refinado del extractor, X_{br} y Y_{br} , se pueden graficar para el componente b y puede trazarse la línea de operación, con una pendiente W'/S' sin disolvente en la alimentación. Las concentraciones de los solutos en el extremo de extracto del extractor, X_{bw} y Y_{bw} , también se pueden graficar para el componente b con la línea de operación de la sección de enriquecimiento, que también tiene una pendiente W'/S' , si no se agrega disolvente en la alimentación. Las etapas teóricas se pueden escalar, para cada sección del extractor, al comenzar en el extremo del extracto, etapa 1, y escalar hasta la etapa de alimentación f , para recomenzar después en el extremo del refinado, etapa r , y escalar hasta la etapa de alimentación f (véase la Fig. 15-17). Un procedimiento similar se repite para el componente c (Fig. 15-18).

El número de la etapa de alimentación se encuentra al igualar las concentraciones y el número de etapas. Esto ocurre en el punto donde debe introducirse la alimentación (véase Treybal, *Mass-Transfer Operations*, 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1980).

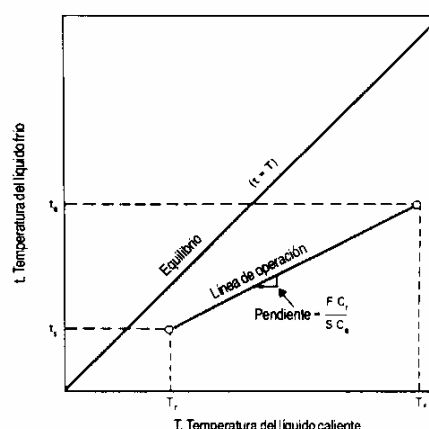


FIG. 15-20 Transferencia de calor a contracorriente.

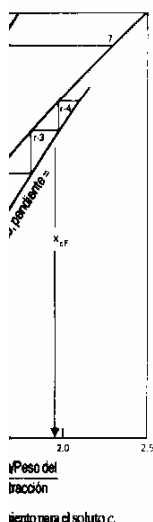
El procedimiento para la igualación de las concentraciones se realiza al graficar el número de etapas en el eje vertical y la concentración del refinado X para cada componente (Fig. 15-19). Las concentraciones se igualan cuando se puede trazar el rectángulo $HJLK$, como se muestra en la figura. El número de etapas en la sección de lavado, incluyendo la etapa de alimentación, se determina a partir de la posición de la línea HJ . El número total de etapas r se determina con base en la posición de IK , que también está en la etapa de alimentación.

Se puede observar que las concentraciones del soluto pueden parecer máximas en la etapa de alimentación (Fig. 15-17 y 15-18). Además, las concentraciones de los solutos se incrementan a medida que aumenta el número de etapas teóricas, las velocidades de flujo de los disolventes que entran al extractor deben ser lo suficientemente elevadas para que no se excedan los límites de solubilidad ni el punto triple, ni tampoco se llegue a un punto de picadura entre las líneas de operación y de equilibrio. La presencia de los disolventes en la corriente de alimentación cambiará la pendiente de una o ambas líneas de operación y se tienen que evaluar varias razones del disolvente de extracción con respecto al de lavado, para encontrar la óptima. Por lo general, la optimización final se realiza con el equipo de la planta piloto. En teoría, el uso de reflujo de soluto en los extremos de la cascada de extracción puede reducir el número de etapas teóricas requeridas en un factor de 2, según Brian (*Staged Cascades in Chemical Processing*, Englewood Cliffs, N.J., 1972), pero nuevamente los valores de las velocidades de flujo del disolvente se tienen que incrementar, para evitar un punto de picadura o triple cerca de la etapa de alimentación.

TRANSFERENCIA DE CALOR LÍQUIDO-LÍQUIDO A CONTRACORRIENTE

Se puede transferir calor entre dos líquidos insolubles que fluyen a contracorriente a través de un extractor y el comportamiento se evalúa de la misma manera que en la transferencia de masa (Fig. 15-20). Para un contactor diferencial, el número total de unidades de transferencia de calor, basadas en la fase caliente N_{oh} , se puede obtener con base en las mismas ecuaciones utilizadas para el cálculo del número de unidades de transferencia de masa, basadas en la fase de alimentación (refinado) [Ec. (15-36)].

$$N_{oh} = \int_{T_r}^{T_f} \frac{dT}{T - t} = \frac{Z_t}{N_{oh}} = \frac{Z_t U' a_r A_r}{F C_r} \quad (15-36)$$



15-22 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO

donde T = temperatura de la fase caliente (refinado), t = temperatura de la fase fría (extracto), Z_t = altura de la torre, H_{oh} = altura de una unidad global de transferencia de calor, basada en la fase caliente (refinado), U_o = coeficiente global de transferencia de calor, a_r = superficie de transferencia de calor de las gotitas por volumen, A_t = área de la sección transversal de la torre, F = velocidad de alimentación de la fase caliente y C_r = capacidad calorífica del refinado y la alimentación. La solución a la integral de la ecuación (15-36) es idéntica a la de las ecuaciones (15-23) y (15-24), donde $X_f = T_f$, $X_r = T_r$, $Y_s = T_s$, $G = SC_r / FC_r$, y S

= velocidad del disolvente frío, y C_c = capacidad calorífica del disolvente y el extracto. La pendiente de la línea de equilibrio $m = dT/dt = 1.0$ porque $t = T$ en el equilibrio. Von Berg [en C. Hanson (ed.), *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*, Pergamon, New York, 1971, cap. 11] informó que la altura de una unidad de transferencia de calor H_{oh} es más corta que la de una unidad de transferencia de masa, H_{or} , en un factor que varía entre 3 y 20. En forma opcional, se pueden utilizar las ecuaciones de Kremser [Ecs. (15-14) y (15-15)] para el cálculo del número de etapas teóricas de transferencia de calor.

Theodore Vermist,
*Lawrence Berkeley
University of California,
Member, American
Chemical Society*

M. Douglas LeVine,
*University of Virginia,
Member, American Chemical
Society*

Nevin K. Hiest,
*International, Mechanical
Engineers*

Gerhard Klein,
*Berkeley, California,
Member, American
Chemical Society*

MATERIALES SOC

Introducción
Adsorción
Intercambio iónico
Otros sistemas sorbentes
Técnica de diseño para
fijación
Principios orientados
Estructura matemática
Interpretación y diseño
Propiedades físicas de

EQU

Variancia (grados de libertad)
Ejemplo 1: Cálculo de
Variables del sistema

lad calorífica del di-
le equilibrio $m = dT /$
[en C. Hanson (ed.),
n, Pergamon, New
la unidad de transfe-
nidad de transferen-
e 3 y 20. En forma
Kremser [Ecs. (15-
as teóricas de trans-

Sección 16

Adsorción e intercambio iónico

Theodore Vermeulen, Ph.D., *Professor of Chemical Engineering, Faculty Scientist, Lawrence Berkeley Laboratory, and Director of the Water Technology Center, University of California, Berkeley; Fellow, American Institute of Chemical Engineers; Member, American Chemical Society, Combustion Institute, Catalysis Society. (Editor de la sección)*

M. Douglas LeVan, Ph.D., *Associate Professor of Chemical Engineering, University of Virginia, Charlottesville; Member, American Institute of Chemical Engineers, American Chemical Society. (Editor de la sección)*

Nevin K. Hlester, Ph.D., *Associate Director, Business Intelligence Program, SRI International, Menlo Park, California; Member, American Institute of Chemical Engineers*

Gerhard Klein, M.S., *Research Engineer, Water Technology Center, University of California, Berkeley; Member, American Institute of Chemical Engineers, American Chemical Society*

MATERIALES SORBENTES Y ANÁLISIS DEL PROCESO DE SORCIÓN

Introducción	16-5
Adsorción	16-5
Intercambio iónico	16-6
Otros sistemas sorbentes	16-6
Técnica de diseño para las separaciones con lecho fijo	16-7
Principios orientadores	16-7
Estructura matemática	16-8
Interpretación y diseño	16-9
Propiedades físicas de los materiales sorbentes	16-9

EQUILIBRIO FLUIDO-SORBENTE

Variancia (grados de libertad)	16-12
Ejemplo 1: Cálculo de la variancia	16-12
Variables del sistema y variables de transición	16-12

Concentraciones	16-12
Otros parámetros	16-12
Isotermas monovariantes	16-13
Ecuaciones	16-14
Factor de separación	16-15
Ejemplo 2: Aplicación de isotermas	16-15
Razón de separación	16-15
Equilibrio en sistemas multivariantes	16-16
Intercambio iónico	16-16
Adsorción	16-17

TRANSICIONES LIMITADAS POR EL EQUILIBRIO

Efecto de equilibrio desfavorable	16-18
Relaciones de balance de materia: razón de carga	16-19
Ecuación de continuidad para cualquier soluto	16-19
Velocidad de la composición	16-19
Análisis del equilibrio local	16-20

16-2 ADSORCIÓN E INTERCAMBIO IÓNICO

Comportamiento de transición gradual	16-20
Discontinuidad (shock) para isoterms favorables	16-20
Isoterms y transiciones compuestas	16-20

TRANSICIONES DE PATRÓN CONSTANTE LIMITADAS POR LA VELOCIDAD

Comportamiento de la variación de concentración para equilibrio favorable	16-21
Mecanismos de transferencia de masa: velocidades y unidades de transferencia	16-21
Forma de las ecuaciones de velocidad	16-22
NTU por altura unitaria: un parámetro de desempeño	16-22
Fuerzas de impulso, velocidades y curvas de variación de concentración	16-23
Transferencia de masa del lado del fluido	16-24
Comportamiento de patrón preconstante	16-24
Difusión en la partícula	16-25
Difusión en el poro	16-27
Ejemplo: 3	16-27
Modelo de la cinética de reacción: resistencias combinadas	16-28
Dispersión axial y canalización	16-29

EQUILIBRIO LINEAL Y OTRAS TRANSICIONES LIMITADAS POR LA VELOCIDAD

Raíz cuadrada de ampliación de la variación de concentración	16-31
Trazo de la función J	16-32
Solución de la cinética de reacción en equilibrio no lineal	16-32
Interpretación de datos experimentales	16-33
Flujo radial	16-34
Ejemplo: 4	16-35
Ejemplo: 5	16-36
Escalamiento empírico	16-36
Métodos numéricos	16-37

OPERACIONES DE ALIMENTACIÓN CAMBIADA; REGENERACIÓN; CROMATOGRAFÍA

Cambios escalonados en la concentración de alimentación	16-38
Operaciones cíclicas	16-38
Eficiencia del proceso	16-38
Flujos unidireccionales	16-39
Regeneración con flujo inverso	16-39
Desorción por variación de temperatura y presión	16-40
Separaciones cromatográficas	16-40
Modalidad masiva y de trazas	16-40
Modelo CSF de la cinética de reacción	16-41
Diseño de separaciones de trazas de solutos	16-43

SISTEMAS MULTIVARIANTES: TRANSICIONES MÚLTIPLES

Adsorción no isotérmica (adiabática)	16-43
Ejemplo 6: Adsorción adiabática de vapor en la regeneración térmica de un lecho fijo de carbón activado	16-44
Desionización con lecho mixto	16-45
Operaciones bivalentes de tres componentes	16-46
Acción de masas u otros equilibrios	16-46
Equilibrio con factor de separación constante	16-47
Parámetros para transiciones individuales	16-47
Operaciones de multicomponentes	16-47
Regla del alfabeto y regla de la pendiente	16-47
Sorción y desorción frontal	16-48
Análisis de la función h basado en CSF	16-48
Ejemplo 7: Análisis de la función h	16-49

OPERACIONES CONTINUAS Y POR LOTES

Etapas de un solo lote	16-49
Etapas de semilote	16-50
Operación de multietapas a contracorriente	16-51
Operación diferencial continua a contracorriente	16-52

Nomenclatura y ur

Símbolo

A	Área superficial
A_1	Factor de potencia de concentración sistemas de separación
a	Pendiente de la bilineal (Tabla en la ecuación (16-157))
a_p	Área de la superficie de partículas de volumen empacado
a_1, a_2	Coefficientes de isoterma
B	Razón de las especies adsorbidas
B	Exponente de NTU con el que las pendientes a la concentración una X determinada
b	Pendiente de la bilineal; también
b_f, b_p	Términos de la ecuación de la línea de la masa, ecuación (16-157)
b_1, b_2	Coefficientes de isoterma
C_0	Concentración para el intercambio
C_f, C_p	Capacidad de volumen de la partícula por unidad de la partícula
$C_1, \dots, C_6$	Constantes de la ecuación (16-157)
c	Concentración fluida para el adsorción
D	Difusividad
D	Razón de separación de la cuarta edición
d_c	Diámetro del lecho
d_p	Diámetro de la partícula
E_0	Coefficiente de eficiencia
E	Eficiencia de la ecuación (16-157)
F	Velocidad volumétrica del fluido
F	Fuga integral
f	Razón del flujo respecto al flujo
$(-\Delta H)$	Libерación de calor con una carga
h	Longitud integral desde el extremo
h	Parámetro de la ecuación (16-157)
i, j	Números enteros para cálculos numéricos

**CAMBIADA;
RAFIA**

.....	16-38
.....	16-38
.....	16-38
.....	16-39
.....	16-39
.....	16-40
.....	16-40
.....	16-40
.....	16-41
.....	16-43

INES MÚLTIPLES

.....	16-43

in		16-44
.....		16-45
.....		16-46
.....		16-46
.....		16-47
.....		16-47
.....		16-47
.....		16-48
.....		16-48
.....		16-49

ALOTES

.....	16-49
.....	16-50
.....	16-51
.....	16-52

Nomenclatura y unidades

Símbolo	Definición	Unidades usuales en Estados Unidos	
		SI	Unidos
A	Área superficial	km^2/kg	ft^2/lb
A_1	Factor de ponderación, para las concentraciones de referencia de los sistemas de adsorción en el tratamiento con factor de separación constante		
a	Pendiente de la isoterma, en el tratamiento bilineal (Tabla 16-5); también es exponente en la ecuación (16-142) y un término en la ecuación (16-179)		
a_p	Área de la superficie externa de las partículas de sorbente por unidad de volumen empacado	mm^{-1}	in^{-1}
a_1, a_2	Coefficientes en el ajuste trinomial de la isoterma		
B	Razón de las referencias q y c para cada especie adsorbida en el tratamiento con factor de separación constante	L/kg	ft^3/lb
B	Exponente de la razón de los valores de los NTU con el que se obtiene la razón de las pendientes a media altura de la variación de concentraciones en la razones de $T-1$, para una X determinada		
b	Pendiente de la isoterma en el tratamiento bilineal; también, una variable paramétrica		
b_1, b_p	Términos de corrección para la suma no lineal de las resistencias de transferencia de masa, ecuación (16-92)		
b_1, b_2	Coefficientes en el ajuste trinomial de la isoterma		
C_u	Concentración total en la fase del fluido, para el intercambio iónico	$(\text{g ion equiv})/\text{L}$	$(\text{lb ion equiv})/\text{ft}^3$
C_p, C_p	Capacidad calorífica por unidad de volumen de solución en la fase del fluido por unidad de volumen empacado en la fase de la partícula	$\text{J}/(\text{K} \cdot \text{L})$	$\text{Btu}/(^{\circ}\text{F} \cdot \text{ft}^3)$
$C_1, \dots, C_n$	Constantes determinadas localmente		
c	Concentración del sorbente en la fase del fluido para el intercambio iónico o la adsorción	$(\text{g ion equiv})/\text{L}$ $(\text{g mol})/\text{L}$	$(\text{lb ion equiv})/\text{ft}^3$ $(\text{lb mol})/\text{ft}^3$
D	Difusividad	mm^2/s	ft^2/h
D	Razón de separación multiplicada por la fracción de espacios vacíos Δe (utilizada en la cuarta edición)		
d_c	Diámetro del cristalito	mm	in
d_p	Diámetro de la partícula	mm	in
E_0	Coefficiente superficial de dispersión axial	mm^2/s	ft^2/h
E	Eficiencia del regenerante, ecuación (16-157)		
F	Velocidad volumétrica de flujo en la fase del fluido		
F	Fuga integral, ecuación (16-134)		
f	Razón del flujo total en la fase gaseosa respecto al flujo a la entrada del lecho		
$(-\Delta H)$	Liberación de calor, debida a la adsorción, con una carga específica de sorbente	$\text{kJ}/(\text{g mol})$	$\text{Btu}/(\text{lb mol})$
h	Longitud interior de la columna, medida desde el extremo de entrada	m	ft
h	Parámetro concentración-trayectoria en la ecuación (16-197)		
i, j	Números enteros acumulativos en los cálculos numéricos		
Símbolo	Definición	Unidades usuales en Estados Unidos	
		SI	Unidos
J	Integral de la función de Bessel en el intervalo de 0 a 1, ecuación (16-124)		
K_{AB}, K_{AB}	Constantes del equilibrio de acción de masas en la ecuación (16-13a)		
K_F	Similar a K_F , pero adimensional		
K_f	Constante de equilibrio en la adsorción de Freundlich	$(\text{g mol}^{-1})^B$ $(\text{kg}^B/\text{L}^{-B})$	$(\text{lb mol}^{-1})^B$ $(\text{lb}^B/\text{ft}^{-3})$
K_L	Constante de equilibrio en la adsorción de Langmuir	bar^{-1} $\text{L}/(\text{g mol})$	atm^{-1} $\text{ft}^3/(\text{lb mol})$
k	Coefficiente de transferencia de masa	mm/s	ft/s
L	Longitud axial de mezclado	mm	ft
L, M, M', N	Constantes en las ecuaciones de sorción intermitente		
M	Peso molecular	daltons	daltons
m	Exponente en el equilibrio de acción de masas, ecuación (16-13u)		
N	Número de unidades de transferencia o reacción		
N_d	Número de Péclet para la dispersión axial, ecuación (16-105)		
p	Presión parcial	bar	atm
Q	Concentración máxima de la fase sólida en la adsorción o concentración total del ion-equivalente en el intercambio iónico	$\text{g equiv}/\text{kg}$ $\text{o } (\text{g mol})/\text{kg}$	$(\text{lb mol})/\text{lb}$ $\text{o } (\text{lb mol})/\text{lb}$
q	Concentración en la fase sólida	$\text{g equiv}/\text{kg}$ $\text{o } (\text{g mol})/\text{kg}$	$(\text{lb mol})/\text{lb}$ $\text{o } (\text{lb mol})/\text{lb}$
R	Distancia radial del lecho para el caso de flujo radial		
R'	Reemplazo empírico de R para las condiciones de no equilibrio		
R_t	Razón de la velocidad del pico cromatográfico respecto a la velocidad del fluido		
R_g	Constante del gas	$\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ $(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})/(\text{g mol}) \cdot \text{K}$	$\text{Btu}/(\text{lb mol}) \cdot ^{\circ}\text{R}$
R	Factor de separación para una sola transición		
r	Distancia radial dentro de una partícula		
$\bar{r}$	Radio promedio del poro dentro de una partícula		
r	Factor de separación para un sistema de sorción		
S	Área de la sección transversal		
s	Primera variable en el argumento de J , ecuación (16-124)		
T	Parámetro de capacidad basado en las concentraciones totales		
$\bar{T}$	Valor promedio de T		
T	Parámetro de capacidad basado en los cambios de concentración para la transición de interés		
T_K	Temperatura absoluta	K	$^{\circ}\text{R}$
t	Tiempo, con t_r representa el tiempo aparente de residencia; también, la segunda variable en el argumento de J		
$\hat{t}$	Tiempo después de la llegada del frente fluido, $t-(hSe/F)$	s	s
$\bar{t}$	Tiempo medio de residencia en la etapa semiintermitente	s	s
U	Velocidad adimensional de concentración, $1/T$		

Nomenclatura y unidades (Continuación)

Símbolo	Definición	Unidades SI	Unidades usuales en Estados Unidos	Símbolo	Definición	Unidades SI	Unidades usuales en Estados Unidos
u_0	Velocidad de transición, ecuación (16-53)	m/s	ft/min	γ	Razón de las concentraciones relativas de una especie designada, en la fase estacionaria y del fluido, para contacto intermitente		
V	Volumen de fluido alimentado a la columna			Δ	Reducción total máxima de la concentración relativa en la fase del fluido, para contacto intermitente, desde el nivel de entrada hasta el equilibrio ocasional; también, incremento de N o NT en el cálculo numérico		
$\hat{V}$	Volumen de fluido después del punto de interés, $V - u_0$			δ	Constante de integración en las ecuaciones de variación de concentración, con patrón constante		
v	Volumen de sorbente, desde el extremo de entrada hasta el punto de interés			ϵ	Fración de espacios vacíos en una columna empacada		
W	Carga en peso del sólido	kg	lb	ζ	Parámetro de mecanismo, razón del NTU en la fase del sorbente respecto al NTU en la fase del fluido		
X	Concentración adimensional de la fase del fluido, en un punto dentro del poro de la partícula; también, extensión del método de equilibrio; además, razón molar del soluto respecto al gas portador			η	Parámetro del mecanismo, razón del número de unidades de transferencia de masa o unidades reactivas respecto al número de unidades de la dispersión axial N_d		
X'	Función intermedia, relacionada con X , para el cálculo de la dispersión axial			θ	Cambio de temperatura	K	°F
$\bar{X}$	Concentración adimensional en la fase del fluido, entre 0 aguas abajo y 1 aguas arriba, dentro de una transición			κ	Coefficiente generalizado de velocidad	s ⁻¹	s ⁻¹
$\bar{X}$	Fuga promedio, ecuación (16-135)			Λ	Razón de separación del sistema para un componente o para los solutos totales, ecuación (16-6)		
x	Concentración adimensional en la fase del fluido, para los sistemas de sorción o intercambio			Λ'	Razón de separación de la transición en un sistema binario, ecuación (16-21)		
Y	Concentración adimensional en la fase del sólido en un punto dentro de la partícula			Λ''	Valor local de Λ		
$\bar{Y}$	Concentración adimensional en la fase sólida dentro de una transición			μ	Viscosidad		
$\bar{Y}$	Utilización de la resina			μ_i	Potencial químico del soluto i	kJ/(g·mol)	Btu/(lb·mol)
y	Concentración adimensional en la fase sólida para los sistemas de sorción o intercambio			v	Valencia		
z	Fraciones de enlaces cruzados en las resinas a base de polímeros			Ξ	Integrando de la variable de "desplazamiento", ecuación (16-124)		
Z	Parámetro de capacidad T utilizado en la cuarta edición			π	Presión de diseminación	MPa/m	atm/ft
z	Un número			ρ	Densidad		
Símbolos griegos				$\Sigma(i)$	Transición abrupta		
α	Factor de separación, para un determinado soluto, en relación con un segundo soluto			σ	Área de la superficie por unidad de peso de sólido seco		
β	Exponente en la relación de la isoterma de Freundlich			τ	Tortuosidad		
Γ	Razón de las concentraciones relativas del eluyente, en la fase del sorbente y la del fluido, para una columna a contracorriente			χ	Porosidad interior de las partículas del sorbente		
$\Gamma(i)$	Transición gradual y la trayectoria correspondiente de concentración; $i = 1$, para la transición más alejada aguas abajo (la primera en surgir)			ψ	Factor de corrección, para el empleo de la fuerza lineal de impulso dentro de las partículas depende del valor de R para $R < 1$		

INTRODUCCIÓN

La sorción o adsorción de una fase fluida común de un sorbente soluto, hace posible el fluido portador o en desorción, se realiza en condiciones originales de desarrollo y diseño de procesos de sorción y de

En general, la adsorción en una interfase en las separaciones por adsorción. En esta sección se discute el sólido-sólido, con el sólido selectivo al sólido. La consecuencia, se prefieren muy grandes superficies son irregulares; las fuerzas de Van der Waals son considerablemente moleculares" se proponen canales o cavidades eternas tienen una alta energía de unión casi

Con un ejemplo se en un adsorbente gran espacios vacíos intermedios también 0.40 y el difunde a volumen de es empacado. Si el soluto ejemplo, de 0.5 nm de del poro, o sea, aproximado.

Por lo general, el líquido todo el sólido polimérico (disuelve) parte del líquido especies de tipo molecular (aniones) que existen reemplazan iones no cialmente se encuentra, en forma permutable. A pesar de que muchos otros son del tipo de

REFERENCIAS GENERALES: Aris y Amundson, *Mathematical Methods in Chemical Engineering*, vol 2: *First-Order Partial Differential Equations with Applications*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1973. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic, New York, 1978. Clazie, Klein, y Vermeulen, "Multicomponent Diffusion: Generalized Theory with Ion Exchange Applications", U.S. Off. Saline Water Res. Dev. Prog. Rep. 326, 1968. Gregg y Sing, *Adsorption, Surface Area, and Porosity*, Academic, New York, 1982. Hall, Bagleton, Acrivos y Vermeulen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5, 212 (1966). Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962. Helfferich y Klein, *Multicomponent Chromatography*, Maurice Dekker, New York, 1970. Hiester y Vermeulen, *Chem. Eng. Prog.*, 48, 505 (1952); *Ind. Eng. Chem.*, 44, 636 (1952); *J. Chem.*

Phys., 22, 96 (1954); *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 2, 404 (1956). Holland y Liapis, *Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems*, McGraw-Hill, New York, 1982. Klein, Sinkovic y Vermeulen, "Weak-Electrolyte Ion Exchange in Waste-Water Reuse", U.S. Interior Dept. Rep. OWRT 82/7, 1982. Kohl y Riesenfeld, *Gas Purification*, 3a. ed., Gulf, Houston, 1980. Liberti y Helfferich (eds.), *Mass Transfer and Kinetics in Ion Exchange*, Martinus Nijhoff, Boston, 1982. Rodrigues y Tondour, *Percolation Processes: Theory and Applications*, Suthoff y Noordhoff, Rockville, Md., 1981. Sherwood, Pigford y Wilke, *Mass Transfer*, McGraw-Hill, New York, 1975. Tondour y Klein, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6, 339, 347 (1967). Weber, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley, New York, 1972.

Unidades usuales en Estados Unidos	Unidades usuales en Estados Unidos
St	Unidos

MATERIALES SORBENTES Y ANÁLISIS DEL PROCESO DE SORCIÓN

INTRODUCCIÓN

La sorción o adsorción es la transferencia selectiva de uno o más solutos de una fase fluida a un lote de partículas sólidas. La selectividad común de un sorbente entre el soluto y el fluido portador o entre varios solutos, hace posible la separación de ciertos solutos presentes en el fluido portador o entre sí. En forma similar, en la operación inversa, desorción, se realiza a menudo la separación de las especies que se encontraban originalmente en el sólido. En esta sección se analiza el desarrollo y diseño de los procesos de separación, basados en los fenómenos de sorción y desorción.

En general, la adsorción incluye la acumulación de moléculas de soluto en una interfase (que incluye gas-líquido, como, por ejemplo, en las separaciones por fraccionamiento de espuma, y líquido-líquido). En esta sección sólo se consideran las interfases gas-sólido y líquido-sólido, con el soluto existente en el fluido uniéndose en forma selectiva al sólido. La acumulación por unidad de área es pequeña; por consiguiente, se prefieren los sólidos altamente porosos con áreas internas muy grandes por unidad de volumen. Generalmente, las superficies son irregulares y las energías de enlace (debidas básicamente a las fuerzas de Van der Waals, como en la condensación del vapor) varían considerablemente de un lugar a otro. Sin embargo, con "mallitas moleculares" se proporcionan las superficies de adsorción a través de canales o cavidades en el interior de una estructura microcristalina; las mallitas tienen una alta uniformidad de superficie de adsorción, con una energía de unión casi constante.

Con un ejemplo sencillo, se mostrará la extensión del área interna en un adsorbente granular característico. Supóngase que la fracción de espacios vacíos interparticulares es 0.40, la porosidad interparticular es también 0.40 y el diámetro eficaz del poro es 10 nm. La razón superficie a volumen de este material será $0.1 \text{ km}^2/\text{L}$ (o $1 \text{ m}^2/\text{ft}^3$) de lecho empacado. Si el soluto forma una capa monomolecular completa, por ejemplo, de 0.5 nm de profundidad, ocupará 20% del volumen interno del poro, o sea, aproximadamente 5% del volumen total del lecho empacado.

Por lo general, el intercambio iónico es un efecto tridimensional en todo el sólido polimérico, y éste es del tipo "gel" porque absorbe (o disuelve) parte del disolvente en fase fluida. En el intercambio iónico, especies de tipo molecular con cargas positivas (cationes) o negativas (aniones) que existen en el fluido, por lo general en solución acuosa, reemplazan iones no semejantes con el mismo tipo de carga que inicialmente se encontraban en el sólido. El intercambiador de iones contiene, en forma permanente, grupos "co-ion" de unión de carga opuesta. A pesar de que muchos intercambiadores de iones son polímeros, otros son del tipo de malla molecular.

Por lo general, en la adsorción a partir de la fase gaseosa, parte de la superficie sólida está vacante; a medida que se incrementa la concentración en fase fluida de soluto, el área vacante disminuye y el nivel de sorción del sólido se incrementa. En el caso del intercambio iónico o en la adsorción de una fase líquida, el sorbente tiene una capacidad total fija e intercambia exclusivamente un soluto por otro.

Se puede considerar que la sorción incluye la absorción de gas y la extracción de líquido. En términos de los sorbentes de tipo sólido tratados aquí, aún se dan esos casos. Las partículas de sólidos porosos, en la que los poros están impregnados por un líquido duradero, pueden absorber de un gas o extraer de un segundo líquido los solutos a los que dichas partículas están expuestas. Ciertos polímeros homogéneos de tipo "gel" actúan de manera similar. Por consiguiente, "la separación por absorción" y la "separación por extracción" son operaciones unitarias a las que también se aplica esta sección.

En la figura 16-1 se muestran los medios de toma y almacenamiento de soluto por medio de una partícula sorbente, en los poros o en la superficie de éstos, o dentro de una estructura permeable y homogénea del tipo "gel", o en ambos. En la tabla 16-1 se clasifican las operaciones de sorción mediante el tipo de fluido y la estructura del sorbente.

Adsorción Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos de estructura amorfa y microcristalina. Los utilizados en gran escala incluyen el carbón activado, la alúmina activada, el gel de sílice, la tierra de fuller, otras arcillas y las mallitas moleculares descritas con anterioridad.

A temperaturas ordinarias, la adsorción es causada por lo general por las fuerzas intermoleculares en vez de por la formación de nuevos enlaces químicos y, en este caso, se conoce como **adsorción física** o **fisisorción**. A temperaturas más elevadas (arriba, aproximadamente,

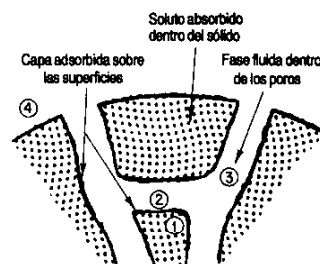


FIG. 16-1 Formas de captación dentro de la partícula del adsorbente o intercambiador iónico. Los números se refieren a la subsección "Mecanismos de transferencia de masa".

TABLA 16-1 Clasificación de las operaciones de sorción

Sustrato (fase fluida)	Adhesión o penetración del soluto en el sorbente (fase estacionaria)		
	En un sólido homogéneo	Entre o sobre superficies de cristalita	En un líquido contenido permanentemente dentro de los poros de la partícula
Líquido	Intercambio iónico Retardación iónica Infiltración y lixiviación Exclusión iónica Dialisis de gel	Adsorción de intercambio Adsorción por tamiz molecular	Extracción por separación
Gas	Absorción	Adsorción física Adsorción por tamiz molecular	Absorción por separación

56). Holland y Liapis, *Problems*, McGraw-Hill, New York, 1980. *Weak-Electrolyte Ion* Rep. QWRT 82/7, Gulf, Houston, 1980. *Ion Exchange, Membrane Processes*, Hill, Md., 1981. Sher, New York, 1975. Ton-347 (1967). Weber, J., Wiley, New York,

de 200°C o 400°F) se dispone de la energía de activación necesaria para hacer o romper las uniones químicas y, si dicho mecanismo prevalece, la adsorción se conoce como **quimisorción** o adsorción activada.

Los principales usos de la **adsorción en fase líquida** incluyen:

1. La decoloración, el teñido o el desengomado de combustibles y lubricantes, disolventes orgánicos y aceites vegetales y animales
2. La recuperación de productos químicos biológicos (antibióticos, vitaminas, saborizantes) procedentes de caldos fermentados o extractos de plantas
3. La clarificación de los alimentos y los productos farmacéuticos
4. La decoloración de las mieles crudas de azúcar
5. La purificación de los efluentes de proceso para control de la contaminación
6. El tratamiento del suministro de agua por lo que respecta a olores, sabor o color
7. La separación de hidrocarburos isoméricos aromáticos o alifáticos

Los empleos principales de la **adsorción en fase gaseosa** incluyen:

1. El secado de gases (la desecación en paquete es un caso especial)
2. La purificación del aire de entrada, circulación o salida para la eliminación de gases tóxicos, olores, aerosoles, etcétera
3. La recuperación de disolventes en el aire de salida de una cámara de evaporación (rocío de las pinturas, lavado en seco de la ropa, procesamiento de un polímero)
4. El fraccionamiento de gases: hidrocarburos de bajo peso molecular, gases raros e industriales

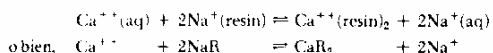
Los casos más importantes de la **desorción** son el secado y lixiviado de las materias primas en forma de partículas sólidas.

Por lo general, se utiliza el contacto en lecho fijo con regeneración periódica. Los sistemas a contracorriente, intermitentes y con oscilaciones de presión tienen aplicación en casos particulares. En la sección 19 se analizan los equipos para los sistemas de intercambio iónico y adsorción.

Intercambio iónico En este proceso se utiliza una fase sólida que contiene grupos de enlace, que transportan una carga iónica (ya sea + o -) junto con iones desplazables de carga opuesta ("contraiones"). La mayor parte de los intercambiadores de iones a gran escala se basan en resinas sintéticas, ya sea preformadas y posteriormente sometidas a una reacción química, como el poliestireno, o formadas a partir de monómeros activos (ácidos olefinicos, aminas o fenoles). Las zeolitas naturales (polímeros de silicatos inorgánicos) fueron los primeros intercambiadores de iones y actualmente se utilizan las zeolitas naturales y sintéticas. Los intercambiadores son permeables exclusivamente en dimensiones moleculares, a menos que las partículas tengan una red interconstruida de canales "macroporosos." Las difusividades de los iones en la fase de la resina son numéricamente similares a las de los disolventes de viscosidad moderada y disminuyen con rapidez, al incrementarse la valencia o el diámetro.

Las resinas para intercambios catiónicos contienen, por lo general, grupos de enlace de ácido sulfónico; en un grado menor, estos grupos pueden ser de tipo carboxílico, fosfónico, fosfinico, etc. Las resinas aniónicas comprenden grupos de amonio cuaternarios (fuertemente básicos) u otros grupos amino (debilmente básicos).

El intercambio iónico se expresa como una **reacción reversible** que comprende cantidades químicamente equivalentes; como ejemplo del intercambio catiónico, se citará la reacción ya conocida para suavizar el agua:



en donde R representa un sitio aniónico univalente y estacionario en la red del polielectrolito de fase del intercambiador. Como sucede en casi todas las operaciones de sorción, el sorbente sólido puede conservarse

después de su uso, mediante la **regeneración** o con una solución que contenga el ion que estaba presente inicialmente en el sólido.

El intercambio iónico entre electrólitos fuertes se desarrolla usualmente hasta que se ha agotado casi por completo la **capacidad estequiométrica** del intercambiador; en consecuencia, la capacidad total del sorbente es prácticamente constante, sea cual fuere la composición de la solución tratada. Se presenta una excepción aparente cuando se trata de un ácido o una base débiles, ya sea en la resina o en la solución (o en ambas), en que la capacidad aparente de la resina puede ser mucho menor que su valor estequiométrico.

Las resinas de intercambio iónico a base de quelatos presentan en forma extraordinaria una alta selectividad para determinados cationes. Una resina comercial (Dowex A-1) contiene grupos de enlace de iminodiacetato unidos a una matriz de poliestireno y muestra gran afinidad respecto al cobre, níquel, cobalto y hierro.

Para el **retardamiento de los iones**, un monómero catiónico se polimeriza en el interior de la estructura de una resina de intercambio aniónico previamente formada, o viceversa, y la estructura resultante se conoce como un polielectrolito del tipo de "serpiente enjaulada". En su forma regenerada, esta matriz tiene sus grupos catiónicos en forma de hidrógeno y los grupos aniónicos como hidroxilos. La introducción de un electrolito fuerte desplaza los H^+ y OH^- y los neutraliza; por consiguiente, la resina se satura con especies iónicas. La regeneración con agua hace que se hidrolicen los grupos de la resina, con liberación y recuperación de los iones.

Otros sistemas sorbentes Las resinas de transferencia de electrones (redox) realizan oxidaciones y reducciones, cambiando la valencia de ciertos iones metálicos o eliminando el oxígeno disuelto. Algunas de dichas resinas tienen grupos de hidroquinona, que sufren una oxidación reversible para formar quinona y otras contienen grupos mercaptano.

La **infiltración de un gel** proporciona una separación basada en el tamaño molecular desarrollada con un sustrato líquido. Implica el uso de gránulos de un material permeable y ligeramente solvatoado, como el que se emplea en la diálisis de membrana, por ejemplo, la celulosa. El gránulo admite solutos "cristalinos" ya sean iónicos o moleculares, hasta de 10 a 15 angstroms de diámetro, pero rechaza por completo materiales "coloidales" de dimensiones mayores que este tamaño límite. La regeneración con un líquido libre de soluto permite que el cristalido abandone la partícula y se recupere en el efluente, dejando el sólido listo para reutilizarse.

Las **separaciones tipo absorción y extracción** que se llevan a cabo con un sólido sorbente se efectúan basándose en diferencias de solubilidad más que en el tamaño molecular. El soluto pasa por un cambio de fase verdadero a escala molecular; en su estado "disuelto" dentro del sólido, cada molécula de soluto está rodeada íntimamente por moléculas del material sorbente. Las definiciones usuales de absorción y extracción se sostienen en este caso: en la absorción, la fase o sustrato que porta el soluto es gaseosa, en la extracción es líquida. La infiltración de materiales poliméricos amorfos es un ejemplo de este efecto, aunque por lo común se desarrolla con membranas más que con gránulos; son ejemplos los gases o moléculas orgánicas ligeras (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) que se fijan por medio de cloruro de polivinilo, etilcelulosa o hule de polímeros de silicón.

La **exclusión iónica** (o exclusión electrolítica) es un caso específico de la extracción de sorbente desarrollada con resinas comunes para intercambio iónico. La resina se satura previamente con los mismos iones móviles (cationes o aniones, según el tipo de resina de que se trate) que se encuentran en la solución. Luego repelerá los componentes iónicos de la solución mientras se extraen los materiales neutros no acuosos, como alcoholes, ácidos carboxílicos y cetonas, cuyo peso molecular es relativamente bajo.

Otra clase de sorción con cambio de fase de empleo muy frecuente en análisis químicos, pero que tiene aplicaciones industriales en potencia, es la **cromatografía de separación**. El sorbente es un líquido verdadero, insoluble o no volátil con respecto al sustrato, contenido en los poros de un material sólido granular de base, que casi siempre es relativamente inerte. Puesto que estos sorbentes se utilizan también

en operaciones tipo **sati** pueden calificar de **sepa** **tracción**.

TÉCNICA DE DISEÑO CON LECHO FIJO

La operación con lechos fijos o bolitas, es la más sencilla y económica por sorción. El flujo de gas es constante y el lecho permanece en una única modalidad de lecho fijo. Sin embargo, el proceso es bastante complejo. Por conseguir el mayor rendimiento posible a los lechos fijos con las modalidades opcionales de lecho fluido, lechoso, fluidificado y de burbujas, se tratan en forma breve.

En un lecho fijo o "a" o gaseosa que contiene coexistentes de fluido y distancia axial dentro de la figura 16-2, de la distancia de la entrada lecho se muestra al principio disolvente se identifica luto transferible por el

En t_0 ni el soluto ni el disolvente se ha desplazado. En t_1 el soluto es adsorbido por el sorbente. En t_2 , el disolvente ha llenado el "frente" de soluto (concentración máxima) continuando avanzando. En cualquier instante se conoce la posición del "frente" de soluto.

Esta región frontal, denominada "zona de sorción" o "zona de lumen aguas arriba de la alimentación" y el vegetal en equilibrio con el medio determinado estequiométricamente por la inclinación, cuya pendiente es de 1:10.

La "historia" de la "muerte" permanece en

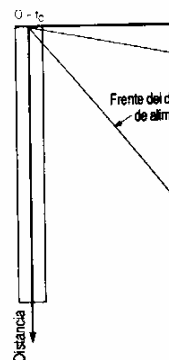


FIG. 16-2 Ubicación de los nutrientes en una columna de lecho fijo. Las líneas sombreadas muestran la zona de oxidación.

con una solución que
e en el sólido.

es se desarrolla usual-
do la capacidad este-
cia, la capacidad total
l fuere la composición
do aparente cuando se
resina o en la solución
resina puede ser mu-

quelatos presentan en
eterminados cationes.
upos de enlace de imi-
y muestra gran afini-

mero catiónico se po-
resina de intercambio
a estructura resultante
piente enjaulada". En
s catiónicos en forma
xilos. La introducción
y los neutraliza; por
icas. La regeneración
resina, con liberación

ransferencia de elec-
ones, cambiando la va-
lo oxígeno disuelto. Al-
trazona, que sufren una
tras contienen grupos

paración basada en el
íquido. Implica el uso
ente solvatado, como
ejemplo, la celulosa.
n iónicos o molecula-
rechaza por completo
es que este tamaño lí-
soluta permite que el
en el efluente, dejando

in que se llevan a cabo
diferencias de solubi-
pasa por un cambio de
"disuelto" dentro del
mamente por molécul-
de absorción y ex-
a, la fase o sustrato que
lquida. La infiltración
lo de este efecto, aun-
más que con gránulos;
ligeras (CH_4 , CH_3Br)
etilcelulosa o hule de

) es un caso específico
resinas comunes para
nente con los mismos
o de resina de que se
pelará los componen-
materiales neutros no
y cetonas, cuyo peso

empleo muy frecuente
es industriales en po-
sorbente es un líquido
sustrato, contenido en
e, que casi siempre es
ss se utilizan también

en operaciones tipo saturación, las separaciones basadas en ellos se
pueden calificar de **separación por adsorción y separación por ex-
tracción**.

TÉCNICA DE DISEÑO PARA LAS SEPARACIONES CON LECHO FIJO

La operación con lecho fijo, con el sorbente en forma de gránulos,
cuentas o bolitas, es la forma principal para llevar a cabo las separacio-
nes por sorción. El flujo descendente es el que generalmente se utiliza,
pero en ocasiones se necesita el flujo ascendente. A pesar de que la
modalidad de lecho fijo es considerablemente útil, su análisis es muy
complejo. Por consiguiente, en esta sección se da una atención princi-
pal a los lechos fijos con respecto a su **interpretación y cálculo**. Las
modalidades opcionales, como, por ejemplo, la intermitente, de flujo
lechoso, fluidificado y régimen permanente a contracorriente, sólo se
tratan en forma breve.

En un lecho fijo o "columna", a la que se introduce una fase líquida
o gaseosa que contiene un soluto a flujo tapado, las composiciones
coexistentes de fluido y sólido dependen del tiempo transcurrido y la
distancia axial dentro de la columna. Dicho comportamiento se mues-
tra en la figura 16-2, donde el tiempo está graficado en las abscisas y la
distancia de la entrada en las ordenadas (medidas hacia abajo). El
lecho se muestra al principio (t_0) y en dos tiempos sucesivos t_1 y t_2 . El
disolvente se identifica por el sombreado de líneas diagonales y el so-
luto transferible por el sombreado de líneas horizontales.

En t_0 ni el soluto ni el disolvente han entrado aún al lecho. En t_1 el
disolvente se ha desplazado casi al extremo del lecho y el soluto (que
es adsorbido por el sorbente) ha recorrido una distancia más corta. En
 t_2 , el disolvente ha llenado por completo el espacio vacío del lecho y el
"frente" de soluto (como se muestra por la densidad más baja del som-
breado) continúa avanzando. Una gráfica de esta información en cual-
quier instante se conoce como un "perfil de concentración."

Esta región frontal, conocida también como una "transición", "onda
de sorción" o "zona de sorción", es nuestro principal interés. El vo-
lumen aguas arriba de dicha zona muestra el sólido en equilibrio con
la alimentación y el volumen aguas abajo muestra el fluido que surge
en equilibrio con el sólido preexistente. El centro de transición,
determinado estequiométricamente, está marcado por la línea supe-
rior inclinada, cuya pendiente corresponde a la velocidad media del
frente.

La "historia" de la concentración del efluente, o "curva de rompi-
miento" permanece en o cerca de cero durante algún tiempo. Sin em-

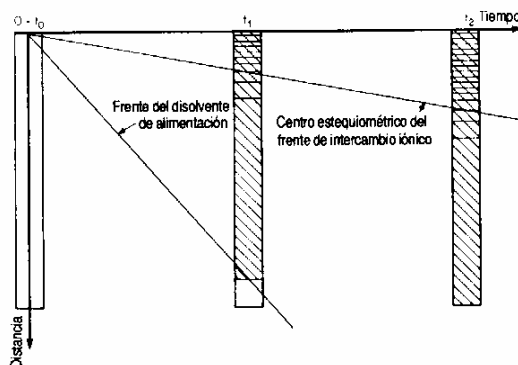


FIG. 16-2 Ubicación del frente del fluido de alimentación y la zona de sorción,
en una columna de lecho fijo, en función del tiempo transcurrido. Las líneas diag-
onales sombreadas muestran el fluido portador; las líneas horizontales, el soluto.

bargo, a medida que el frente se aproxima a la salida de la columna, el
efluente alcanza una concentración límite más allá de la cual se vuelve
inaceptable. Este es el "punto de rompimiento" (en términos del tiem-
po o volumen de fluido) donde se debe detener la etapa de "satura-
ción", "agotamiento" o "carga", para comenzar la "regeneración",
"elución", "desorción" o "descarga".

Principios orientadores El diseño debe guiarse por una com-
prensión completa, considerando los aspectos principales de compor-
tamiento de equilibrio y velocidad en lugar de exclusivamente los
cálculos masivos. Desde el punto de vista matemático, todas las ope-
raciones de sorción muestran virtualmente los mismos intervalos de
comportamiento característico. Por lo tanto, en esta subsección se des-
cribe un sencillo tratamiento teórico unificado que se puede adaptar en
casi cualquier sistema de sorción-separación.

Los datos de entrada deben tener la forma completa de las curvas de
variación de la concentración y no solamente los puntos de rompi-
miento. Para mayor sencillez y generalización, las variables de cálculo
se combinan en grupos adimensionales. Esta técnica unificada es efec-
tiva por medio del siguiente procedimiento recomendado:

1. **Determinese la VARIANCI (GRADOS DE LIBERTAD)**, casi siempre
igual al número de transiciones (es decir, etapas de rompimiento), me-
diante los cuales la composición cambia entre la condición de presat-
uración y la de alimentación. (Por medio de pequeñas letras mayúsculas
se identifican los encabezados de los textos importantes en esta sec-
ción.) Un sistema de intercambio iónico o de intercambio-adsorción
con n componentes tiene una variancia de $n - 1$. La adsorción isotér-
mica de n componentes en los sitios libres tiene una variancia de n . Un
lecho con todos los sitios inicialmente libres, con un fluido de alimen-
tación que sólo contiene un tipo de soluto que se puede absorber, sufre
una sola transición. A estos casos "monovariantes" se les dará atención
especial en esta subsección; consideraciones análogas de equilibrio y
velocidad se pueden aplicar a cada transición en la mayor parte de las
operaciones con transiciones múltiples.

2. **Determinese las RELACIONES DEL BALANCE DE MATERIA** (este-
quiometría); es decir, para un volumen determinado de lecho, el vo-
lumen acumulativo del fluido que pasa a través de dicho lecho res-
pecto al centro estequiométrico de cada transición sucesiva que
surge. Por lo general, el lecho es cilíndrico, con alimentación por un
extremo. En ocasiones es un espacio cilíndrico, alimentado radialmen-
te desde el eje o un espacio esférico, con alimentación radial desde el
centro como en el flujo subterráneo. En la mayor parte de los cálculos,
el volumen del lecho se supone monotónico, con una única dimensión
de longitud.

Para una velocidad de flujo constante, el volumen de fluido que pasa
hasta que surge el centro de transición es proporcional e informativa-
mente equivalente al valor de la variable de tiempo; en forma simi-
lar, el recíproco del volumen de fluido es equivalente a la velocidad
con la que el centro de transición avanza a través del lecho. Cada
concentración sucesiva dentro de la transición puede identificarse
por medio de una razón de tiempo, velocidad o adimensional, de cual-
quier medición respecto al valor correspondiente en el centro de tran-
sición. Obsérvese especialmente la **RAZÓN DE CARGA T** , que es una ra-
zón de tiempo o del volumen de fluido donde ocurre una composición
particular y su recíproco. U , es una razón de velocidad. (Las letras ne-
gras en esta sección denotan los parámetros de transición adimensio-
nales.)

Para calcular la ubicación del centro de transición en un sistema mo-
novariante, es necesario predeterminar la capacidad del sólido a partir
del equilibrio (para la adsorción), por titulación o un balance de mate-
rial comparable (para el intercambio iónico) o a partir de los datos del
fabricante y la concentración de la solución, con base en suposiciones
o mediciones. Si la historia de la concentración del efluente se ha me-
dido completamente, desde $X = 0.02$ hasta $X = 0.98$, el área entre la
curva, el nivel ($X = 1$) y el eje X (colocado donde emerge el frente de
fluido) da directamente el valor del volumen o tiempo de fluido en el
centro estequiométrico (véase la Fig. 16-8). Para **SISTEMAS MULTIVA-
RIANTES** los centros de transición se localizan a menudo por medio de
cálculos basados en los datos de equilibrio.

La razón de carga se define como

$$T = \frac{V - \epsilon v}{V_{\text{esteq}}} = \frac{t - (\epsilon v / F)}{t_{\text{esteq}}} \quad (16-1)$$

Donde v es el volumen masivo del lecho hasta el punto de interés (a menudo, el extremo del lecho), ϵ representa la fracción de espacios intersticiales vacíos y ϵv es el volumen vacío del lecho. F es la velocidad de flujo volumétrico, V representa el volumen de fluido que ha entrado al lecho desde el principio y $V - \epsilon v (= \bar{V})$ es el volumen que ha alcanzado el punto de interés, correspondiente al tiempo $t - (\epsilon v / F)$ ($=t$). V_{esteq} es el volumen de fluido que retiene suficiente soluto para saturar completamente el volumen empacado, v , si todo el soluto se transfiriera a él; t_{esteq} es el tiempo correspondiente. El V_{esteq} y v están relacionados por la razón de separación:

$$V_{\text{esteq}} = A v \quad (16-2)$$

[Véase el texto que sigue a la ecuación (16-6) para una mayor explicación.]

3. Para cada transición, descúbrase si el EQUILIBRIO FLUIDO-SORBENTE es favorable (la concentración del sólido es una función ascendente convexa de la concentración del fluido) o desfavorable (una función ascendente cóncava) relativa a la dirección del cambio que ocurre entre la alimentación y el lecho. Para un equilibrio desfavorable, la teoría del EQUILIBRIO LOCAL puede dar un buen ajuste o estimación del comportamiento real del rompimiento. Para equilibrio favorable o casi lineal debe utilizarse la respectiva TRANSICIÓN LIMITADA POR LA VELOCIDAD.

Por lo general, es suficiente una función de "isoterma" relativamente simple para expresar el equilibrio. El factor de separación constante R constante; véase la ecuación (16-17)] que se utiliza aquí como modelo principal, equivalente a la isoterma de Langmuir para la adsorción de gas y es análoga a la volatilidad relativa constante que se emplea en la destilación.

4. Considérese en su totalidad la OPERACIÓN CÍCLICA de un proceso, con la revisión de los arreglos opcionales del proceso disponibles, que dé por resultado la combinación óptima de salida y regeneración. ¿Se ha seleccionado el sorbente adecuado? Y, ¿es el flujo directo o el inverso el más económico para la regeneración?

En los sistemas multivariantes se pueden recolectar en forma separada las diferentes porciones del flujo de salida y el agotamiento se puede detener antes de que la saturación sea completa (adopción a partir de los métodos de la cromatografía preparatoria masiva). El cálculo de las etapas de las columnas en un arreglo de carrusel (véase la Sec. 19) suele ser conveniente. Si ningún sorbente es totalmente adecuado, desde los puntos de vista técnico y económico, considérese el empleo de un lecho en capas o un lecho mixto de dos sorbentes complementarios; la aplicación más conocida (un caso especial) es la mezcla de intercambiadores aniónicos y catiónicos para la desionización del agua (véase la Secc. 19). Optimícense los tiempos del ciclo observando que los ciclos más cortos implican costos de inversión más bajos (hasta el punto de un "lecho poco profundo" limitado por la velocidad) pero también incluyen costos más elevados de operación.

5. Al analizar las TRANSICIONES LIMITADAS POR LA VELOCIDAD, para los efectos de variaciones en las condiciones de operación y diseño, inicie con el método de la "velocidad" más aplicable (patrón constante, equilibrio lineal o patrón proporcional). Los métodos más sencillos se pueden basar en las suposiciones de una fuerza impulsora lineal, una sola resistencia de control, difusividad constante, flujo tapado y límites fluido-sólido paralelos al flujo. Cuando sea posible, aplíquese un coeficiente de transferencia de masa ajustado experimentalmente: del lado de la partícula ("sólido" o "poro"), para la mayor parte de las operaciones de adsorción y para el intercambio iónico en soluciones concentradas; del lado del fluido, para la mayor parte de las operaciones de intercambio iónico. Si más de una resistencia (u otro efecto de disseminación) es significativa, su acción combinada puede dar por resultado una variación aparente, ya que los cambios en la ve-

locidad de flujo tienen efectos distintos para los diferentes mecanismos (véase la Fig. 16-12). Para los casos de "lecho profundo", en los que es inadecuado el empleo de los métodos de PATRÓN PROPORCIONAL o PATRÓN CONSTANTE porque el equilibrio es casi lineal (R entre 0.5 y 3), una RESOLUCIÓN DE LA REACCIÓN CINÉTICA CON EQUILIBRIO NO LINEAL puede ser más satisfactoria.

Una vez que se ha establecido la secuencia de cálculo, los coeficientes de velocidad aparente se pueden comparar con los valores calculados para el mecanismo o mecanismos supuestos, con objeto de llegar a una interpretación clara. Los refinamientos potenciales que se logran por medio de los cálculos por computadora sólo son benéficos en una etapa avanzada del diseño o interpretación; hasta ese momento, cada hora de análisis semiteórico equivale a un ahorro de varias horas de programación de la computadora (o tiempo de la corrida).

El cálculo de las composiciones a la salida del lecho (o en cualquier otro punto) se basa en la integración de dos ecuaciones diferenciales [la Ec. (16-51) y una ecuación adecuada de velocidad], en las que se considere el comportamiento preliminar tanto de la fase sólida como líquida en todo el lecho aguas arriba. Teóricamente, las soluciones van hasta el infinito positivo en longitud y tiempo, con o sin flujo tapado, y las condiciones aguas abajo no tienen efecto virtual sobre el comportamiento aguas arriba. A la salida de la columna, se supone que las concentraciones en cada elemento de fluido no cambian.

Los cálculos de velocidad se realizan utilizando el número de unidades de transferencia (NTU), representado por N , como una longitud adimensional del lecho. La altura de una unidad de transferencia (HTU) es la razón de la velocidad superficial del fluido respecto al coeficiente adecuado de velocidad, expresado en unidades del recíproco del tiempo. La HTU global es mayor que cualquier HTU de resistencia individual, pero los valores individuales no se pueden sumar directamente (salvo para el caso en que el equilibrio es lineal). En esta subsección se utiliza sólo una forma de la NTU del lado del fluido, con independencia de que el mecanismo de control sea la resistencia del lado de la partícula o del fluido, porque es el flujo del fluido el único que define un tiempo aparente de residencia (o "espacio tiempo"). Por consiguiente, para el equilibrio lineal, los recíprocos de N_f y N_p se pueden sumar directamente, sin necesidad de ponderarlos, mediante una "razón de capacidad".

Desde el punto de vista conceptual, la unidad de transferencia es una distancia dentro de la cual cada molécula de soluto tiene la "oportunidad unitaria" de transferirse a la fase sólida. El comportamiento de la "primera gota" del frente de fluido, que generalmente está controlado por la transferencia de masa del lado del fluido, ejemplifica esta definición y su concentración relativa en una escala de 1 para los puntos aguas arriba y 0 para los puntos aguas abajo está dada por:

$$X = \exp(-N_f) \quad (16-3)$$

donde el subíndice f denota el número de unidades de transferencia del lado del fluido.

Para complementar el uso de N como una distancia eficaz, en los cálculos se utiliza T o el producto NT como el volumen adimensional de fluido que pasa o corre durante el tiempo transcurrido.

Estructura matemática Para adsorción monovariante, las variables de concentración que interesan son la concentración del soluto c o la presión parcial en la fase fluida p y la concentración local del soluto q en el sorbente, expresadas, por ejemplo, en gramos mol o gramos equivalentes por litro de fluido y por kilogramo de sorbente, respectivamente.

Para el intercambio iónico monovariante existen dos especies de iones intercambiables que interesan. En condiciones de transferencia despreciable del disolvente entre las fases del fluido y del intercambiador, la ausencia de cambio de fase o de reacción química, una toma despreciable de electrolitos de Donnan por el intercambiador y una capacidad de intercambio constante, la concentración total de ambas especies es constante, tanto en la fase del fluido como en la del intercambiador. Por consiguiente, si los totales son conocidos, basta con especificar las concentraciones de una cualquiera de

TABLA 16-2 **Sec**
Datos

Variable específica
A. Utilización de la re
B. Tiempo de operaci
C. Volumen de la colu

* Supuesto.

las especies en las d

riormente.
Las concentracion

nal mediante las sig
 $X = (c - c')$
y para la fase del sor

En estas relaciones, l
traciones variables;
aguas abajo) de las
representa la concet
fluido en equilibrio
de referencia en el fl
bente en equilibrio o
sionales X y Y vari
componentes múltip
exactamente iguales
equilibrio con otro
guiente, una sola X
toda la transición, p
El patrón del cam
en forma diferencial

$$f_n(X) = f_n$$

La solución analític
dad y comportamiento
forma funcional por
casos a soluciones a

$$X = f_i$$

La razón de sepa
de las especies:

Para sorción monov
cable a todos los pa
el mismo para todos
de R son constantes
cionar un valor efica

Interpretación y
ciones del efuente
numéricamente, a
algebraicamente, o
función de V (o T).
bles adimensionale
la razón de separaci
sección transversal
vidad D_f (con visco
pondientes de transi

Para la interpre
igualan con las con
terminar el valor apl
el diseño, la secuen

TABLA 16-2 Secuencia para los cálculos de diseño

Datos: velocidad de flujo, límite de la variación de concentración, parámetro de equilibrio, diámetro de partícula, difusividades

Variable especificada	Razón de carga T	Parámetro del NTU N	Tiempo aparente de contacto hS/F	Volumen del lecho v o hS	Contenido del lecho hSQ _{pb}	Contenido del flujo T hSQ _{pb} o (V - hSe)C ₀	Volumen de flujo V - hSe	Tiempo de operación F
A. Utilización de la resina	1	2	3	4	5	6	7	8
B. Tiempo de operación	4*(9)	8	7	6	5	3	2	1
C. Volumen de la columna	4	3	2	1	5	6	7	8

* Supuesto.

las especies en las dos fases, expresadas en las unidades dadas anteriormente.

Las concentraciones de transición se expresan en forma adimensional mediante las siguientes definiciones para la fase del fluido:

$$X = (c - c')/(c'' - c') = (p - p')/(p'' - p') \quad (16-4a)$$

y para la fase del sorbente,

$$Y = (q - q')/(q'' - q') \quad (16-4b)$$

En estas relaciones, los símbolos no primados representan las concentraciones variables; q' es la concentración preexistente (con límite aguas abajo) de las especies seleccionadas como referencia; c' o p' representa la concentración o presión de las especies presentes en el fluido en equilibrio con q' ; c'' o p'' representan el valor de las especies de referencia en el fluido aguas arriba y q'' es la concentración del sorbente en equilibrio con la alimentación. Las concentraciones adimensionales X y Y varían entre 0 y 1 en la transición. Para sistemas de componentes múltiples con R constante y equilibrio local, X y Y serán exactamente iguales para todos los componentes; en los sistemas en equilibrio con otro comportamiento, serán casi iguales. Por consiguiente, una sola X o Y sirve a menudo para describir la extensión de toda la transición, para todos los solutos involucrados.

El patrón del cambio de concentración está descrito por relaciones en forma diferencial, como:

$$f_N(X) = f_N(Y, T, v) \quad f_N(Y) = f_N(X, T, v) \quad (16-5a)$$

La solución analítica o numérica de estas ecuaciones para una velocidad y comportamiento de equilibrio determinados, que se indica en forma funcional por R , que puede no ser constante, lleva en muchos casos a soluciones analíticas (en ocasiones implícitas) o tabulares:

$$X = f_N(R, T, v) \quad Y = f_N(R, T, v) \quad (16-5b)$$

La razón de separación se puede definir en términos de cualquiera de las especies:

$$A = \frac{V_{\text{selec}}}{v} = \frac{(q'' - q')\rho_b}{(c'' - c')} \quad (16-6)$$

Para sorción monovariante o multivariante, con R o α constante aplicable a todos los pares binarios, el valor de A en la ecuación (16-6) es el mismo para todos los solutos sorbibles. Cuando no todos los valores de R son constantes, los valores están aún cercanos y se puede seleccionar un valor eficaz o promedio.

Interpretación y diseño El principio básico es que las concentraciones del effluente c o X en una transición determinada se conocen numéricamente, a partir de los datos de la planta o el laboratorio (o algebraicamente, con base en la teoría), a una v (o N) constante, en función de V (o T). Las constantes físicas que interconectan las variables adimensionales y dimensionales son el diámetro de partícula d_p , la razón de separación A , la fracción de espacios vacíos ϵ , el área de la sección transversal S , la velocidad de flujo volumétrico F y la difusividad D_f (con viscosidad μ), el D_{poro} y/o D_p o los coeficientes correspondientes de transferencia de masa.

Para la interpretación, los puntos o pendientes experimentales se igualan con las ecuaciones o gráficas obtenidas teóricamente para determinar el valor aplicable de N y, en algunos casos, la escala de T . Para el diseño, la secuencia de cálculo depende de lo que se conoce o pro-

yecta y de lo que falta por determinar. El empleo del sorbente (T en un punto de rompimiento X) tiene impacto económico.

En la tabla 16-2 se muestran las secuencias de cálculo para tres casos característicos de diseño. En la mayor parte de los diseños se proyecta operación cíclica y la regeneración (junto con el agotamiento) se debe analizar totalmente. Para cada nueva evaluación de prueba, N se puede estimar por proporción con ayuda de la figura 16-12. Los detalles de estos procedimientos se analizan en los siguientes párrafos.

PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS MATERIALES SORBENTES

En las tablas 16-3 y 16-4 aparecen los datos sobre los materiales disponibles en el comercio para los dos tipos principales de sorción. En la tabla 16-3 aparece la lista de los adsorbentes y en la 16-4 la lista de los intercambiadores aniónicos y catiónicos y otros materiales relacionados íntimamente. El propósito de estas tablas es doble: ayudar al ingeniero a identificar los materiales adecuados para una aplicación y el suministro de los valores característicos de las propiedades físicas.

En el caso de los adsorbentes, los valores de densidad se indican por lo común como **densidad masiva** ρ_b , o peso de material seco por unidad de volumen masivo como material de relleno de una columna. La **densidad de la partícula** en seco ρ_p se relaciona con ρ_b y con la fracción de los espacios vacíos externos ϵ en un lecho relleno, como se indica a continuación:

$$\rho_b(1 - \epsilon) = \rho_p \quad (16-7a)$$

La **densidad cristalina** del sólido ρ_c , como se presenta casi siempre en las tablas de propiedades de compuestos químicos puros, se relaciona con ρ_p y con la porosidad interna χ de las partículas, por medio de la expresión:

$$\rho_c(1 - \chi) = \rho_p \quad (16-7b)$$

En la misma forma, la **densidad húmeda** de una partícula individual ρ_w se asocia con estos factores y con la densidad del líquido ρ_f mediante la expresión:

$$\rho_w = \rho_p + \rho_f \chi \quad (16-7c)$$

Se puede obtener una relación menos exacta entre el área superficial del poro por unidad de peso de sólido seco σ y el radio medio del poro $\bar{r}$, como se indica a continuación:

$$\sigma = \frac{(\text{const})\chi}{\rho_p \bar{r}} \quad (16-8)$$

La "constante" de esta ecuación varía según las diferentes clases de adsorbentes porosos, pero a menudo es del orden de 3.0.

En el caso de intercambiadores iónicos, la densidad masiva húmeda con agua es el valor usual que se da. Los materiales de intercambio iónico no se consideran porosos, a menos que sean inorgánicos y/o "minerales" (p. ej., carbón sulfonado), o que tengan la estructura usual de la resina entrelazada con los poros internos reales (es decir, canales continuos que poseen un diámetro promedio de, por lo menos, 30 angstroms), mediante una etapa independiente de la síntesis. Para los intercambiadores resinosos en general, se identifica una **porosidad inter-**

TABLA 16-3 Propiedades físicas de los adsorbentes

Material y empleos	Forma de las partículas*	Intervalo de diámetro, malla estándar U.S.†	Porosidad interna χ , %	Densidad masiva seca, %	Diámetro promedio del poro, nm	Área de la superficie	Capacidad de sorción, kg/kg (seco)
Alúminas							
Baja porosidad (sorbente de fluoruro)	G, S	8-14, etc.	40	0.70	~7	0.32	0.20
Alta porosidad (secado, separaciones)	G	Varios	57	0.85	4-14	0.25-0.36	0.22-0.33
Desecante, CaCl_2 recubierta	G	3-8, etc.	30	0.91	4.5	0.2	0.22
Bauxita activada	G	8-20, etc.	35	0.85	5		0.1-0.2
Alúmina cromatográfica	G, P, S	80-200, etc.	30	0.93			~0.14
Silicatos y aluminosilicatos							
Mallas moleculares	S, C, P	Varios					
Tipo 3A (dehidratación)			~30	0.62-0.68	0.3	~0.7	0.21-0.23
Tipo 4A (dehidratación)			~32	0.61-0.67	0.4	~0.7	0.22-0.26
Tipo 5A (separaciones)			~34	0.60-0.66	0.5	~0.7	0.23-0.28
Tipo 13X (purificación)			~38	0.58-0.64	1.0	~0.6	0.25-0.36
Mordenita (secado ácido)				0.88	0.3-0.8		0.12
Cahazita (secado ácido)				0.72	0.4-0.5		0.20
Gel de sílice (secado, separaciones)	G, P	Varios	38-48	0.70-0.82	2-5	0.6-0.8	0.35-0.50
Silicato de magnesio (decoloración)	G, P	Varios	~33	~0.50		0.18-0.30	
Silicato de calcio (eliminación de ácidos grasos)	P		75-80	~0.20		~0.1	
Arcilla tratada con ácido (refinación del petróleo, productos alimenticios)	G	4-8		0.85			
Tierra de Fuller (igual)	G, P	<200		0.80			
Tierra de diatomáceas	G	Varios		0.44-0.50		~0.002	
Carbones							
A base de conchas	G	Varios	60	0.45-0.55	2	0.8-1.6	0.40
A base de madera	G	Varios	~80	0.25-0.30		0.8-1.8	~0.70
A base de petróleo	G, C	Varios	~80	0.45-0.55	2	0.9-1.3	0.3-0.4
A base de turba	G, C, P	Varios	~55	0.30-0.50	1-4	0.8-1.6	0.5
A base de lignito	G, P	Varios	70-85	0.40-0.70	3	0.4-0.7	0.3
A base de carbón bituminoso	G, P	8-30, 12-40	60-80	0.40-0.60	2-4	0.9-1.2	0.4
Polímeros orgánicos							
Poliestireno (eliminación de sustancias orgánicas, por ejemplo, fenol, recuperación de antibióticos)	S	20-60	40-50	0.64	4-9	0.3-0.7	
Éster poliacrílico (purificación del agua de desperdicio de la pulpa de papel, recuperación de antibióticos)	G, S	20-60	50-55	0.65-0.70	10-25	0.15-0.4	
Resinas fenólicas (también la amina fenólica) (decoloración y desodorización de soluciones)	G	16-50	45	0.42		0.08-0.12	0.45-0.55

* Formas: C, píldoras cilíndricas; F, hojuelas fibrosas; G, gránulos; P, polvo; S, esferas.

† Los diámetros de las mallas estándar U.S. (dados entre paréntesis) corresponden a los siguientes diámetros en milímetros: (3) 6.73, (4) 4.76, (8) 2.98, (12) 1.68, (14) 1.41, (16) 1.19, (20) 0.841, (30) 0.595, (40) 0.420, (50) 0.297, (60) 0.250, (80) 0.177, (200) 0.074.

NOTA. Para convertir kilogramos por litro en libras por pie cúbico, multiplíquese por 6.238×10^{-1} ; para convertir kilómetros cuadrados por kilogramo en pies cuadrados por libra, multiplíquese por 4.886×10^6 , y para convertir kilogramos por kilogramo en libras por libra, multiplíquese por 1.0.

na χ que mide la captación de agua u otros líquidos y que varía en cierto grado según el ion captado; pero la fase de la partícula se acerca a una

solución verdadera a escala molecular, de modo que es imposible definir el área superficial o el diámetro de poro.

EQUILIBRIO FLUIDO-SORBENTE

Ahora se considerará el equilibrio de fases de uno o varios componentes transferibles ("solutos") entre el fluido y el sorbente. Con frecuen-

cia, la capacidad estequiométrica de un sorbente depende de la concentración y la temperatura del fluido. El modo en que varía el equilibrio

TABLA 16-4 Prop

Material
Intercambiadores catiónicos
Sulfonato de poliestireno
Resina homogénea (4% de enlaces cru)
8 a 10% de enlaces cr
12% de enlaces cr
16% de enlaces cr
20% de enlaces cr
Estructura macropo
10-12% de enlaces
Resinas fenólicas sulf
Carbón sulfonado
Intercambiadores catión
ácidos
Acrílico (pK5) o meta
Resina homogénea
Macroporosa
Resina fenólica
Fosfonato de poliestir
Aminodiacetato de p
Aminodioxima de polie
Tirol de poliestireno
Celulosa
Fosfonato
Carboxilato de me
Arena verde (silicato
Zeolita (silicato de Al
Tungstato de circonio
Intercambiadores anión
básicos
A base de poliestireno
Trimetil bencil am
Homogéneo, 89
Macroporoso, 11
Dimetil hidroxietil
Homogéneo, 89
Macroporoso, 1
A base de acrílicos
Homogéneo (gel)
Macroporoso
A base de celulosa
Etil trimetil amonio
Trietil hidroxipropil
Intercambiadores anión
básicos (pK 11)
A base de poliestireno
Epoxi poliamida
Intercambiadores anión
básicos (pK 9)
Aminopoliestireno
Homogéneo (gel)
Macroporoso
Amina a base de acr
Homogéneo (gel)
Macroporoso
A base de celulosa
Aminoetil
Diethyl aminoetil

* Formas: C, píldoras

† Cuando se muestra el ion de la sal.

NOTA. Para convertir

TABLA 16-4 Propiedades físicas de los materiales para el intercambio iónico

Área de la superficie	Capacidad de sorción, kg/kg (seco)	Material	Forma* de las partículas	Densidad masiva en húmedo (drenado), kg/L	Contenido de humedad (drenado), % en peso	Hinchamiento debido al intercambio, %	Temperatura máxima de operación,† °C	Intervalo de pH de operación	Capacidad de intercambio	
									Seco, equivalente/kg	Húmedo, equivalente/L
0.32	0.20									
0.25-0.36	0.25-0.33	Intercambiadores catiónicos fuertemente ácidos								
0.2	0.22	Sulfonato de poliestireno	S				120-150	0-14		
.....	0.1-0.2	Resina homogénea (gel)							5.0-5.5	1.2-1.6
.....	-0.14	4% de enlaces cruzados (H-C)		0.75-0.85	64-70	10-12			4.8-5.4	1.3-1.8
		6% de enlaces cruzados		0.76-0.86	58-65	8-10			4.6-5.2	1.4-1.9
		8 a 10% de enlaces cruzados		0.77-0.87	48-60	6-8			4.4-4.9	1.5-2.0
		12% de enlaces cruzados		0.78-0.88	44-48	5			4.2-4.6	1.7-2.1
		16% de enlaces cruzados		0.79-0.89	42-46	4			3.9-4.2	1.8-2.0
		20% de enlaces cruzados		0.80-0.90	40-45	3				
-0.7	0.21-0.23	Estructura macroporosa,								
-0.7	0.22-0.26	10-12% de enlaces cruzados	S	0.81	50-55	4-6	120-150	0-14	4.5-5.0	1.5-1.9
-0.7	0.23-0.28	Resinas fenólicas sulfonadas	G	0.74-0.85	50-60	7	50-90	0-14	2.0-2.5	0.7-0.9
-0.6	0.25-0.36	Carbon sulfonado	G							
.....	0.12	Intercambiadores catiónicos, débilmente ácidos								
.....	0.20	Acrílico (pK5) o metacrílicos (pK 6)								
0.6-0.8	0.35-0.50	Resina homogénea (gel)	S	0.70-0.75	45-50	20-80	120	4-14	8.3-10	3.3-4.0
0.18-0.30		Macroporosos	S	0.67-0.74	50-55	10-100	120		-8.0	2.5-3.5
		Resina fenólica	G	0.70-0.80	-50	10-25	45-65	0-14	2.5	1.0-1.4
		Fosfonato de poliestireno	G, S	0.74	50-70	<40	120	3-14	6.6	3.0
		Aminodiacetato de poliestireno	S	0.75	68-75	<100	75	3-14	2.9	0.7
		Amidoxima de poliestireno	S	-0.75	58	10	50	1-11	2.8	0.8-0.9
		Tiol de poliestireno	S	-0.75	45-50		60	1-13	-5	2.0
		Celulosa							-7.0	
		Fosfonato	F						-0.7	
-0.002		Carboxilato de metileno	F, P, G						0.14	0.18
		Arcna verde (silicato de Fe)	G	1.3	1-5	0	60	6-8	1.4	0.75
		Zeolita (silicato de Al)	G	0.85-0.95	40-45	0	60	6-8	1.2	1.0
		Tungstato de circonio	G	1.15-1.25	-5	0	>150	2-10		
0.8-1.6	0.40	Intercambiadores aniónicos, fuertemente básicos								
0.8-1.8	-0.70	A base de poliestireno								
0.9-1.3	0.3-0.4	Trimetil bencil amonio (tipo I)	S	0.70	46-50	-20	60-80	0-14	3.4-3.8	1.3-1.5
0.8-1.6	0.5	Homogéneo, 8% de EC	S	0.67	57-60	15-20	60-80	0-14	3.4	1.0
0.4-0.7	0.3	Macroporoso, 11% de EC								
0.9-1.2	0.4	Dimetil hidroxietil amonio (tipo II)	S	0.71	-42	15-20	40-80	0-14	3.8-4.0	1.2
		Homogéneo, 8% de EC	S	0.67	-55	12-15	40-80	0-14	3.8	1.1
		Macroporoso, 10% de EC								
0.3-0.7		A base de acrílicos								
		Homogéneo (gel)	S	0.72	-70	-15	40-80	0-14	-5.0	1.0-1.2
0.15-0.4		Macroporoso	S	0.67	-60	-12	40-80	0-14	3.0-3.3	0.8-0.9
		A base de celulosa								
0.08-0.12	0.45-0.55	Etil trimetil amonio	F				100	4-10	0.62	
		Trietil hidroxipropil amonio					100	4-10	0.57	
1.76, (8) 2.98, (12) 1.68,		Intercambiadores aniónicos, medianamente básicos (pK 11)								
gramo en pies cuadrados		A base de poliestireno	S	0.75	-50	15-25	65	0-10	4.8	1.8
		Epoxi poliamida	S	0.72	-64	8-10	75	0-7	6.5	1.7
		Intercambiadores aniónicos, débilmente básicos (pK 9)								
		Aminopoliestireno	S	0.67	-45	8-12	100	0-7	5.5	1.8
		Homogéneo (gel)	S	0.61	55-60	-25	100	0-9	4.9	1.2
que es imposible de-		Macroporoso								
		Amina a base de acrílico	S	0.72	-63	8-10	80	0-7	6.5	1.7
		Homogéneo (gel)	S	0.72	-68	12-15	60	0-9	5.0	1.1
		Macroporoso								
		A base de celulosa								
		Aminoetil	P						1.0	
		Diethyl aminoetil	P						-0.9	

* Formas: C, píldoras cilíndricas; G, gránulos; P, polvo; S, esferas.

† Cuando se muestran dos temperaturas, la primera se aplica a la forma H del intercambiador de cationes o a la forma OH del intercambiador de aniones; la segunda, al ion de la sal.

NOTA: Para convertir kilogramos por litro en libras por pie cúbico, multiplíquese por 6.238×10^3 ; °F = 9/5 °C + 32.

depende de la concen-
que varía el equilibrio

al incrementarse la concentración del soluto en la fase del fluido determina si el equilibrio como tal o la estequiometría predominan sobre el comportamiento del sistema. En este último caso, el equilibrio ejerce aún una influencia considerable en la fuerza impulsora de la transferencia de masa.

En los sistemas más sencillos (monovariantes) se puede trazar una curva sencilla, que muestra la concentración del soluto en el sólido en relación con la concentración o presión parcial del sólido en el fluido. Esta curva se puede aplicar exclusivamente a una temperatura y, por consiguiente, se conoce como una **isoterma**. Se analizan las isotermas características y se incluyen las ecuaciones que pueden utilizarse fácilmente para el cálculo y el diseño. Por lo general, no se necesita gran precisión en la representación del equilibrio, pero ocurren errores graves cuando se omite o establece incorrectamente la naturaleza general del equilibrio.

VARIANCIA (GRADOS DE LIBERTAD)

La variancia es un concepto unificador que modera las diferencias entre la adsorción y el intercambio iónico y aclara el comportamiento de los sistemas de sorción con componentes múltiples. La variancia se define como el número de variables de concentración independientes en un sistema de sorción en equilibrio, es decir, las variables que pueden cambiarse en forma separada y, por lo tanto, controlan los valores de todas las demás. Por consiguiente, la variancia también es igual a la diferencia que existe entre el número total de variables de concentración y el número de relaciones independientes que las correlacionan. Como se mencionó con anterioridad, en operaciones con lecho fijo, la variancia corresponde por lo general, al número de transiciones que ocurren antes de que un lecho, cuya composición en un principio era uniforme, se sature completamente por medio de una corriente de alimentación de composición constante.

Para los sistemas de adsorción, la presencia conceptual de un componente falso hace los cálculos comparables a los del intercambio iónico. La monovariancia se caracteriza por la adsorción de un solo soluto, o por el intercambio iónico que incluye sólo dos especies de iones. Por extensión, es n la variancia de un sistema con n solutos adsorbibles o $n+1$ especies de iones intercambiables.

Se presentan varios casos en los que el intercambio iónico está acompañado por una reacción química (en especial, neutralización o precipitación) o en los que la adsorción va seguida de liberación de calor sensible. El concepto de la variancia ayuda considerablemente a asegurar interpretación y cálculos correctos.

Ejemplo 1: Cálculo de la variancia En la desionización con lecho mixto de una solución de una sal simple existen ocho variables de concentración, dos por cada catión, anión, hidrógeno e hidróxido y también seis relaciones que las correlacionan, dos para el intercambio iónico, una para el equilibrio de neutralización, dos para el intercambiador de iones y una para la electroneutralidad de la solución. Por consiguiente, la variancia es $8 - 6 = 2$.

VARIABLES DEL SISTEMA Y VARIABLES DE TRANSICIÓN

El término "sistema", como se utiliza aquí, describe un conjunto determinado de solutos, un disolvente y un sorbente, referidos a las condiciones iniciales, para el procedimiento a realizar. La "transición" se refiere exclusivamente a una región del cambio de composición que sufre el sistema dentro del procedimiento. El cambio está limitado, antes y después, por las composiciones específicas de equilibrio (o de casi equilibrio).

Concentraciones La cantidad presente de cada soluto se puede estipular como masa o moles (para la adsorción a partir de una fase gaseosa), volumen (en forma opcional, para la adsorción a partir de un líquido) o equivalentes iónicos (para el intercambio iónico). La con-

centración en la fase fluida c se refiere al volumen unitario del fluido. Para gases con cargas elevadas de soluto, el volumen de referencia puede ser el del gas portador libre de soluto, a una temperatura y presión arbitrarias. Para un gas a presión constante, la presión parcial puede reemplazar a la concentración. Para la fase estacionaria (sólida), la concentración q está referida a la masa unitaria, en una condición de referencia (húmeda o seca, etc.). La convención es tener una "concentración de la fase sólida" para medir todo el soluto, dentro de los límites extremos de los gránulos individuales, independientemente de la forma física o química del soluto. El producto de q por la densidad masiva del sólido da la cantidad de soluto por unidad de volumen global empacado, o sea, una cifra conveniente. En forma notable, q multiplicado por ρ_b es la cantidad de soluto por unidad de **volumen mezclado**, en tanto que c es la cantidad por unidad de **volumen de fluido**. Si está presente más de un soluto, se colocan subíndices para c (o p) y q para cada soluto.

Por razones de brevedad y uniformidad, las isotermas mostradas aquí se dan en términos de las concentraciones adimensionales, o sea, las razones de c o q reales respecto a un valor de referencia. Para cada especie de soluto, la concentración del "sistema" se expresa como

$$x = c/c_{ref} \quad y = q/q_{ref} \quad (16-9)$$

Esta selección de los símbolos surge de la práctica general de graficar el contenido de fluido en las abscisas y el contenido de soluto en las ordenadas, y de la similitud con los diagramas de separación (p. ej., el de McCabe-Thiele), para sistemas a contracorriente. Para la adsorción de un solo soluto, c_{ref} suele ser la concentración más elevada que se encuentra en la fase fluida y q_{ref} es la concentración en equilibrio de la fase sólida, que coexiste con c_{ref} . Para el intercambio iónico, c_{ref} es la concentración total de equivalentes iónicos C_0 y q_{ref} es la capacidad total de intercambio de la fase sólida Q . En este caso, $\sum x_i = 1$ y $\sum y_i = 1$, donde las letras o números sucesivos para i denotan las especies iónicas individuales que se intercambian.

Las "variables de transición" o extensiones fraccionarias de cambio definidas por las ecuaciones (16-4a) y (16-4b) se transforman en

$$X = (x - x')/(x'' - x') \quad Y = (y - y')/(y'' - y') \quad (16-10)$$

Desde el punto de vista de la fase sólida (euleriano), una sola prima indica la condición primera y una doble prima la condición final. Desde el punto de vista de la fase fluida (lagrangiano), los tiempos se invierten.

Otros parámetros Otras variables adimensionales que difieren entre el sistema y la transición son:

Los factores de separación (r , R)

La razón de carga (T , basada en c_{ref} y q_{ref} ; T basada en los incrementos de c y q)

Las razones de separación (Δ , A) basadas en T y T

Para el intervalo total de sorción o desorción entre (0, 0) y (c_{ref} , q_{ref}) los parámetros de transición y del sistema son idénticos.

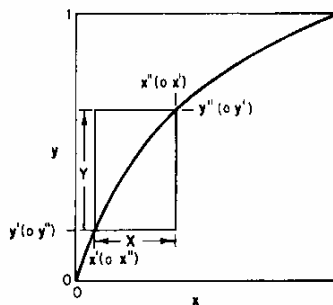


FIG. 16-3 Desarrollo de la isoterma para un cambio parcial en concentraciones de equilibrio, entre (x' , y'), y (x'' , y'').

En la figura 16-3 (fluido), para un sistema ascendente (de x' como se puede observar de (x' , y') y (x'' , y'')).

ISOTERMAS M

Los datos de equilibrio gráfico o tabular biempíricos que se ajustan a una función de su género (3) ecuaciones que son básicas.

Las isotermas de q' en función de c' para una especie captada por coexistencia. Se puede omitir cuando no es necesario. Se necesita una constante distinta.

En la figura 16-4 como fueron clasificadas que son convexas hacia el origen o concavas hacia el origen para la captación de

TABLA 16-5 E

	Tipo d
Lineal	
Factor de separación	
De Langmuir	
Acción de masa	
De Freundlich	
Trinomial, y	$[-2 < a_2 < (1 - a_1)]$
Trinomial, x	$[-2 < b_2 < (1 - b_1)]$
Factor de separación	
Bilineal	

REFERENCIAS: Lang 2, 157 (1958), intervalos
^a Favorable a conc
^b Desfavorable a o
^c Igual que el caso
^d $R = (r + x' - rx'')$

en unitario del fluido. volumen de referencia a temperatura y presión parcial puccionaria (sólida), la , en una condición de es tener una "concent", dentro de los límites fientemente de la for or la densidad masiva : volumen global em- table, q multiplicado umen mezclado, en en de fluido. Si está s para $c(p)$ y q para

isotermas mostradas dimensionales, o sea, referencia. Para cada " se expresa como

(16-9)

ctica general de grafi- lenido de soluto en las e separación (p. ej., el ante. Para la adsorción n más elevada que se lón en equilibrio de la mbio iónico, c_{ref} es la y q_{ref} es la capacidad aso, $\sum x_i = 1$ y $\sum y_i = 1$, stan las especies ióni-

ccionarias de cambio e transforman en

$(y'' - y')$ (16-10)

iano), una sola prima condición final. Des- io), los tiempos se in-

sionales que difieren

sada en los incremen-

T y T ntre (0, 0) y (c_{ref} , q_{ref}) énticos.



ocial en concentraciones

En la figura 16-3 se grafica el equilibrio y (del sólido) contra x (del fluido), para un sistema característico. Están sobrepuestas una transición ascendente (de carga) y una transición descendente (de descarga), como se puede observar por las posiciones respectivas de las coordenadas de (x' , y') y (x'' , y'').

ISOTERMAS MONOVARIANTES

Los datos de equilibrio pueden ser expresados en forma de 1) registro gráfico o tabular basado en mediciones, 2) expresiones algebraicas empíricas que se ajustan a los datos y se seleccionan por lo común en función de su generalidad y simplicidad para aplicaciones de cálculo, o 3) ecuaciones que reflejan las estadísticas moleculares de los procesos básicos.

Las isotermas de sistemas de dos componentes son curvas simples de q' en función de c o p o de y'' en función de x , expresadas para la especie captada por el sólido. (El asterisco indica equilibrio con la fase coexistente. Se puede aplicar indistintamente a c , p , o x y se puede omitir cuando no aparece ningún término que quede fuera de equilibrio.) Se necesita una gráfica por separado para cada temperatura constante distinta.

En la figura 16-4 se muestran algunas isotermas representativas tal como fueron clasificadas por Brunauer y colaboradores. Las curvas que son convexas hacia arriba y en toda la longitud de la curva (tipo I) se designan como "favorables" para la captación del soluto; las que son cóncavas hacia arriba en toda su longitud (tipo III) son "desfavorables" para la captación del soluto, y las que siguen una diagonal ascendente

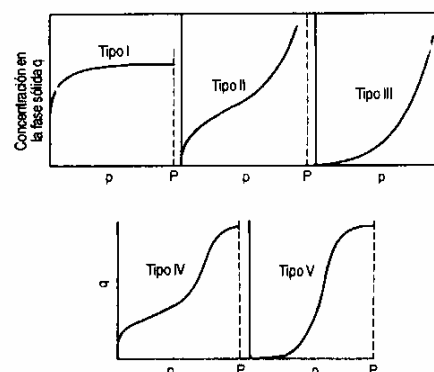


FIG. 16-4 Tipos representativos de isotermas experimentales para adsorción física. Las ecuaciones correspondientes al tipo IV se dan en el artículo original; los demás pueden ser resueltos por las ecuaciones de las isotermas contenidas en la tabla 16-5. [S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940); reimpreso con permiso.]

(no ilustradas) se clasifican como "lineales". (Los términos favorable y desfavorable se refieren en realidad a la etapa de captación correspondiente al componente al que se aplica la isoterma. La designación opuesta se mantiene para la etapa de descarga; de donde la elución es "desfavorable" para un componente que tiene una isoterma "favo-

TABLA 16-5 Equilibrios para la sorción de un solo soluto o el intercambio de dos componentes

Tipo de ecuación	Concentración relativa del sólido y' o Y^*	Concentración relativa del fluido x' o X^*				
			Tipo I favorable	Tipo II compuesto ^a	Tipo III desfavorable	Tipo V compuesto ^b
Isotermas y y x de gama completa						
Lineal	x	y	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Factor de separación constante	$\frac{x}{r + x - rx}$	$\frac{ry}{1 + ry - y}$	$r < 1$	Ninguno	$r > 1$	Ninguno
De Langmuir ^c	$\frac{(1 + K_L c_{ref}) x}{1 + K_L c_{ref} x}$	$\frac{y}{1 + K_L c_{ref} (1 - y)}$	$K_L > 0$	Ninguno	$-1 < K_L c_{ref} < 0$	Ninguno
Acción de masa	Ecs. (16-13a), (16-24)		$K_{AB} > 1$	Ninguno	$K_{AB} < 1$	Ninguno
De Freundlich	x^β	$y^{1/\beta}$	$\beta < 1$	Ninguno	$\beta > 1$	Ninguno
Trinomial, y [$-2 < a_2 < (1 - a_1)$]	$x(1 - a_1 - a_2) + a_1 x^2 + a_2 x^3$		$a_1 < 0$ $3a_2 < -a_1$	$a_1 < 0$ $3a_2 < -a_1$	$a_1 > 0$ $3a_2 > -a_1$	$a_1 > 0$ $3a_2 < -a_1$
Trinomial, x [$-2 < b_2 < (1 - b_1)$]		$y(1 - b_1 - b_2) + b_1 y^2 + b_2 y^3$	$b_1 > 0$ $3b_2 > -b_1$	$b_1 > 0$ $3b_2 > -b_1$	$b_1 < 0$ $3b_2 < -b_1$	$b_1 < 0$ $3b_2 > -b_1$
Isotermas Y y X de intervalo limitado						
Factor de separación constante ^d	$\frac{X}{R + X - RX}$	$\frac{RY}{1 + RY - Y}$	$R < 1$	Ninguno	$R > 1$	Ninguno
Bilineal	aX , si $Y < a(1 - b)/(a - b)$; $(1 - b) + bX$, si $Y > a(1 - b)/(a - b)$	Y/a , si $X < (1 - b)/(a - b)$; $(b - 1 + Y)/b$, si $X > (1 - b)/(a - b)$	$1 < a < \infty$	Ninguno	$1 > a > 0$	Ninguno
			$1 > b > 0$	Ninguno	$1 < b < \infty$	Ninguno

REFERENCIAS: Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 221 (1916). Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Dutton, New York, 1926. Trinomial, *Advan. Chem. Eng.*, 2, 157 (1958), intervalo limitado con R ibid. 187.

^a Favorable a concentraciones bajas y desfavorable a concentraciones altas.

^b Desfavorable a concentraciones bajas y favorable a concentraciones altas.

^c Igual que el caso de factor de separación constante; así $K_L c_{ref} = (1/r) - 1$.

^d $R = (r + x' - rx)/(r + x'' - rx'')$.

ble"). En el caso de isoterms sin puntos de inflexión, la parte cercana al origen puede sesgarse (como en la Fig. 16-3, para curva tipo Langmuir, descrita a continuación) o tienden hacia la vertical o a la horizontal, como se observa en las curvas de tipo Freundlich.

Hay otras isoterms (tipos II, IV, V) que tienen uno o más puntos de inflexión y, en estas gráficas, P es la presión del vapor o presión de condensación del soluto. Para un soluto y un adsorbente determinados, a diferentes temperaturas, las isoterms basadas en una escala p/P son casi idénticas, debido a que los valores de adsorción y condensación son semejantes. La función $T_K \ln(p/P)$ los agrupa mejor y la función $(T_K/V_m) \ln(p/P)$ sirve para igualar las curvas de los compuestos homólogos [Grant y Manes, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5, 490 (1966)]; en este caso, T_K es la temperatura absoluta y V_m es el volumen molar del soluto como líquido. Esto indica que los exponentes de la ecuación de Freundlich para homólogos se pueden estimar mediante la relación $\beta_2 = \beta_1 T_{K2} V_{m1} / T_{K1} V_{m2}$.

Ecuaciones Las relaciones más simples para describir las isoterms son las que se indican en la tabla 16-5. Una de ellas, la trinomial, se emplea para ajustar todas las curvas ilustradas en la figura 16-4, excepto el tipo IV. Las constantes de las ecuaciones incluidas en la tabla 16-5 deben quedar dentro de los intervalos definidos para que satisfagan el tipo específico de isoterma.

La isoterma bilineal logra una aproximación de la curva de equilibrio por medio de dos rectas que se cortan. Para una transición en la cual el equilibrio se describe de esta manera, hay ocasiones en que la línea de la izquierda (que se eleva a partir de $X = 0$) es vertical, y a veces, la línea de la derecha (que tiende hacia $Y = 1$) es horizontal. Dos de las principales isoterms descritas a continuación se pueden representar por medio de una adaptación bilineal empírica. Para el caso del factor de separación constante, la línea de la izquierda debe tener una pendiente $a \sim r^{-0.75}$, y la de la derecha, la pendiente $b \sim r^{0.75}$. En el caso Freundlich $a \sim \beta^{-1.50}$ y $b \sim \beta^{0.75}$.

La isoterma de Langmuir se aplica a la adsorción en superficies completamente homogéneas en donde la interacción de las moléculas adsorbidas es despreciable. Para un solo soluto,

$$q^* = QK_L c / (1 + K_L c) \quad (16-11a)$$

en donde Q es la máxima concentración asintótica en la fase sólida y K_L es la constante de equilibrio. La relación de Langmuir para y^* (x) de la tabla 16-5 se obtiene escribiendo la ecuación (16-11a) tanto para q_{ref} en términos de c_{ref} y q^* expresada en términos de c , para luego convertir q^*/q_{ref} en y^* y c/c_{ref} en x . La representación gráfica de $1/q^*$ en función de $1/c$ o $1/p$ (o de y^* en función de $1/x$) da una línea recta para evaluar Q y K_L (o r , tal como se define a continuación y en la tabla 16-5).

La isoterma de Brunauer, Emmett y Teller (BET) o la relación de Langmuir para capas múltiples es útil para los sistemas gas-sólido, en los que la condensación se aproxima [*J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938)], ajustándose al comportamiento tipo II. Con la presión p que reemplaza la concentración del fluido c y con la presión del vapor de entrada P , la relación de BET es

$$q^* = \frac{QK_L P}{[1 + K_L P + (p/P)][1 - (p/P)]} \quad (16-11b)$$

La isoterma de Freundlich (tabla 16-5) corresponde a una distribución exponencial de los calores de adsorción. Las condiciones intermedias entre las suposiciones de Langmuir y las de Freundlich son más realistas; las ecuaciones para ajustar tales casos (omitidas aquí debido a la complejidad de los cálculos realizados con ellas) fueron propuestas por Sips [*J. Chem. Phys.*, 18, 1024 (1950)] y por Koble y Corrigan [*Ind. Eng. Chem.*, 44, 383 (1952)]. Con términos dimensionales, la ecuación Freundlich tiene la forma de

$$q^* = K_F c^{\beta} \quad \text{o} \quad q^* = K_{FP} p^{\beta} \quad (16-12)$$

El equilibrio de la acción de masas suministra un modelo útil para el comportamiento del intercambio iónico. La reacción de intercambio se escribe, en términos generales, como sigue:

en donde m es un entero o una fracción dada por la razón de valencia para B y A. La relación de equilibrio del modelo asociado toma a menudo la siguiente forma:

$$K_{AB} = \left(\frac{q_A}{c_A} \right)^m \frac{c_B}{q_B} = \left(\frac{y_A}{x_A} \right)^m \frac{x_B}{y_B} \left(\frac{Q}{C_0} \right)^{m-1} \quad (16-13a)$$

en donde K_{AB} es la constante de equilibrio, o coeficiente de selectividad, y $K_{AB}(C_0/Q)^{m-1}$ es adimensional y puede ser escrito como K_{AB} . Para A, que es el ion con la carga más pequeña, siendo $m > 1$, K_{AB} aumenta con C_0 . Esto refleja el hecho de que los intercambiadores iónicos manifiestan una afinidad creciente por iones de menor valencia conforme se incrementa la concentración de la fase de la solución.

El comportamiento de las soluciones no ideales justifica, en muchos casos, el empleo de las actividades en vez de las concentraciones en la fase de la solución y también, el uso de exponentes empíricos sobre las q^* o y^* , para describir el comportamiento de equilibrio en la fase sólida. (La dependencia de los coeficientes de actividad de la fase sólida en función de q o y puede modificar el valor de los exponentes esperados de la acción de masas.) La gráfica de los datos experimentales de los contornos de y_A o y_B constantes es lineal, en coordenadas de actividad de $\log a_A$ contra $\log a_B$, o por separado, los contornos de C_0 en las coordenadas convencionales de x contra y .

Marcus y Howery (*Ion Exchange Equilibrium Constants*, IUPAC Rep., Butterworth, London, 1975) recopilaron las constantes de acción de masas que incluyen actividades en solución, para varios intercambiadores de cationes y aniones (muchos con sólo un enlace transversal), para una variedad de contraiones. Los valores dados para los intercambiadores de cationes a base de sulfonato de poliestireno, en un intervalo de enlace transversal Z que varía de 0.01 a 0.25, satisfacen la relación empírica (para el ion A que reemplaza al ion B en la resina):

$$\log K_{AB} = C_1 + C_2 Z^{0.5} \quad (16-13b)$$

En la tabla 16-6 aparecen los coeficientes obtenidos del informe de Marcus y Howery (en comunicación privada con Vermuelen), basados en H como el ion B, m es el recíproco de la carga o valencia del ion A y con las cantidades iónicas medidas en equivalentes iónicos. El equilibrio entre dos iones cualesquiera A y D se calcula como

$$\log K_{AD} = \log K_{AH} - \log K_{DH} \quad (16-13c)$$

Entre iones con la misma valencia a concentraciones 0.1 N o inferiores, o entre cualquier tipo de ion a concentraciones de 0.01 N o inferiores, los coeficientes de actividad en la fase líquida prorrateados a la valencia unitaria serán lo suficientemente similares como para poder omitirlos.

La adsorción a partir de la fase líquida se identifica como **adsorción de intercambio**. En este caso, las concentraciones o las fracciones de volumen se deben utilizar en lugar de concentraciones molares o fracciones mol, porque los poros que quedan dentro de la superficie exterior de las partículas del sorbente contienen un volumen total constante de la mezcla líquida (que, por supuesto, posee una composición de equilibrio diferente a la de la masa de la mezcla líquida que se encuen-

TABLA 16-6 Constantes de equilibrio para el sulfonato de poliestireno

Los coeficientes para la ecuación (16-13b), a 298 K (77°F)		
Ion que reemplaza al H	C_1	C_2
Na	-0.05	+0.7
K	+0.05	+1.2
Li	-0.03	-0.2
Cs	+0.09	+1.1
Ag	-0.05	+2.9
NH ₄	+0.05	+0.7
0.5 Mg	+0.37	+0.2
0.5 Ca	+0.45	+0.6
0.5 Zn	+0.25	+0.7
0.5 Cu	+0.38	+0.4

tra en el exterior). Pi del intercambio iónico a las de equivalencia en la fase líquida.

Factor de separación masas, se ha logrado

Este término es análisis de destilaciones. Si $m =$ constante. Como se corresponde al facto

Por tanto, la constante campo de las operaciones variaciones en las fracciones de r que se utilizan empleando una computadora para determinar un valor de la forma $r =$ Se ha observado que las isoterms favorables para la separación corresponden a $r = 1$ para el caso en que el factor de separación

En este proceso inverso, A. En la figura 16-5, las isoterms simétricas en torno

El factor de separación R a 1, que acompaña la concentración sobre el nuevo factor de separación especifican el Vermeil factor de separación

$$R = \frac{X}{Y}$$

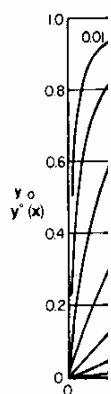


FIG. 16-5 Isoterma de separación, factor de separación, R

La condición de traza corresponde a $y_B \approx 1$, $x_B \approx 1$, donde el subíndice B designa el componente global. Por tanto, para un factor de separación constante, $\Lambda_i = \Lambda K_{AB}$ o Λ/r . En general, para la acción de masas, $\Lambda_i = \Lambda(K_{AB})^{1/m}$. La razón de separación Λ_i se denomina con frecuencia K_D (o K_{DE} en donde ϵ es la fracción de espacios vacíos) en las publicaciones que tratan de separaciones cromatográficas.

Para cambios de concentración en sistemas binarios que corresponden a un sorbente parcialmente presaturado con una dosificación mixta, la razón de separación aplicable se convierte en

$$\Lambda = \frac{q'' - q'}{c'' - c'} \rho_b = \frac{y'' - y'}{x'' - x'} \Lambda \quad (16-21)$$

EQUILIBRIO EN SISTEMAS MULTIVARIANTES

Como se observó anteriormente, un sistema con cualquier número de solutos tendrá una unidad menor de variancia tanto si su comportamiento de sorción es estequiométrico (como generalmente sucede en el intercambio iónico) como si no lo es (como en la adsorción de gas). Ya que la teoría resultante para el equilibrio de adsorción es más complicada, conviene revisar antes el intercambio iónico.

Intercambio iónico

Estequiometría En la mayor parte de las aplicaciones, excepto para algunos electrolitos débiles y unos casos de soluciones concentradas, se utilizan las siguientes sumas (donde n es el número de componentes):

$$\sum_{j=1}^n c_j = C_0 = \text{const} \quad \sum_{j=1}^n q_j = Q = \text{const} \quad (16-22)$$

En términos de la fracción equivalente, al utilizar la ecuación (16-9), la suma se transforma en

$$\sum_{j=1}^n x_j = 1 \quad \sum_{j=1}^n y_j = 1 \quad (16-23)$$

Acción de masas En este caso, las relaciones de equilibrio, congruentes con la ecuación (16-13a) son

$$\left(\frac{y_i}{x_i} \right)^{m_{ij}} \frac{x_j}{y_j} = K_{ij} \quad (16-24)$$

Cuando se conocen los n valores de x (o los de y), los n valores de y (o x) se determinan por solución simultánea de $n-1$ combinaciones independientes i, j para la ecuación (16-24), utilizando las expresiones de la ecuación (16-22). Si se supone un valor determinado de y_j/x_j , los otros valores de y/x se calculan basándose en la ecuación (16-24). A continuación se encuentra la suma de los valores de prueba de y (o x). El valor supuesto de y_j/x_j se reduce para la siguiente prueba si Σx es demasiado grande (o si Σx es demasiado pequeña), o se aumenta cuando Σy es muy pequeña (o cuando Σx es muy grande). Esto se basa en el hecho de que todas las razones (y/x) aumentan o disminuyen en forma conjunta.

Puesto que un sistema de n componentes tienen $n-1$ concentraciones independientes, un equilibrio de tres componentes se representa gráficamente en un plano y otro de cuatro componentes en un espacio tridimensional. En la figura 16-6 se muestra una gráfica triangular de contornos de x en equilibrio con las coordenadas y correspondientes.

Aproximación de un factor de separación constante Si las valencias de todas las especies son iguales, el factor de separación α_{ij} se aplica,

$$\frac{y_i x_j}{x_i y_j} (= K_{ij}) = \alpha_{ij} \quad (16-25)$$

Para un sistema binario $r = \alpha_{BA} = 1/\alpha_{AB}$. El símbolo r se aplica fundamentalmente al proceso mientras que se orienta a interacciones pro-

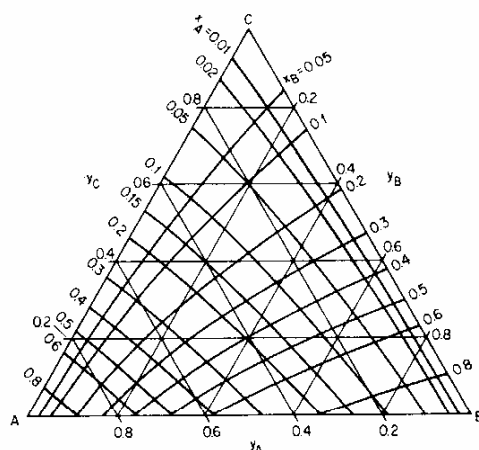


FIG. 16-6 Equilibrio ideal de la acción de masas para un intercambio iónico de tres componentes con valencias disímiles. $(y_A/x_A)(x_C/y_C)^2 = 8.06$; $(y_B/x_B)(x_C/y_C)^2 = 3.87$. Resina de sulfonato de poliestireno Duolite C-20, con Ca como A Mg como B y Na como C. [Klein et al. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6, 339 (1967); American Chemical Society, reimpreso con permiso.]

ducidas entre pares de especies de solutos. En cada par binario $r_{ij} = \alpha_{ji} = 1/\alpha_{ij}$.

Así, pues, los equilibrios se dan explícitamente a través de las ecuaciones:

$$y_i = \frac{x_i}{\sum_{j=1}^n \alpha_{ij} x_j} = \frac{\alpha_{ni} x_i}{\sum_{j=1}^n \alpha_{nj} x_j} \quad (16-26)$$

$$x_i = \frac{y_i}{\sum_{j=1}^n \alpha_{ij} y_j} = \frac{\alpha_{ni} y_i}{\sum_{j=1}^n \alpha_{nj} y_j} \quad (16-27)$$

Para un factor de separación constante, los contornos x se hacen lineales en una gráfica de tres componentes del género que se ilustra en la figura 16-6.

Toma de Donnan En soluciones de alta concentración, superior a 0.5 g equiv/L con intercambiadores fuertemente ionizados (o a concentraciones inferiores, con intercambiadores débilmente ionizados), la capacidad nominal de intercambio constante de la resina está mensurablemente excedida por la toma del par neutro de iones de la sal en solución. Con sólo una especie de co-ion S (igualando el signo de la carga de los grupos fijos en la resina para simplificar), su toma q_s es igual al exceso total de la toma de los contraiones. Con q_s , la concentración en el sólido de un contraión M , que tiene una valencia m , el equilibrio de Donnan para el par de la sal SM está dado por la expresión de acción de masas:

$$q_s q_M^{1/m} = (K_D M \gamma_M)^{1/m} \gamma_S c_S^{1/m} \quad (16-28)$$

donde las γ 's representan los coeficientes de actividad en la fase de la solución y K_D es la constante de equilibrio de Donnan. Si la ecuación (16-28) se expresa en términos de los dos contraiones N' y N'' , la razón de ($K_D \gamma$) está relacionada directamente con la constante de equilibrio para el intercambio entre N' y N'' [Ecuación (16-13a)].

Para un lecho saturado con un contraión determinado a una concentración de la solución, una nueva alimentación del mismo ion a otra concentración muestra una transición de la primera a la última concentración total y, en consecuencia, dicho sistema es, en principio, monovariante. Esta transición sólo se toma en cuenta cuando es

mensurable y significativo binario a altas concentraciones ha sido explorado por F. M. Golden (F thesis, 1978).

Adsorción

Relaciones de los tipos, compuestos por mas de Langmuir, e

Esta ecuación da en individuales conc de Q indican que l superficial; en la ol cante, en vez del nú la toma.

En la adsorción d de KQ para dos cor lectividad α o un fa minados para la tol alcados de la unida a partir de la fase líq cipalmente en la ca resto del volumen fluido masivo en la

Factor de separ rante de Langmuir componente "falso" en el sorbente y tam los factores de pon q_{ref} que difieren pa se Helfferich y Klei ción tiene un efecto y aquí existe un gra la selección no afe $n-1$ existen ($n-1$ uno de B , que es ig

En el procedim son fijos y calcula dades del n -ésimo mente es igual al K y Q no existen. C mente en su estado rivas de concentra pones falsos n , subsecuentes.

Una vez que B e con base en la rela

Las fracciones n

x_i

y_i

Las condiciones pectivamente, son

$$\sum_{j=1}^n B A_j$$

Sin embargo, la ún te falso es evaluar brir todos los dem

mensurable y significativa. Por consiguiente, el intercambio simple binario a altas concentraciones es probable que sea bivalente. Esta área ha sido explorada teóricamente en la Universidad de California por F. M. Golden (Ph.D. dissertation, 1973) y por D.S. Arnold (M.S. thesis, 1978).

Adsorción

Relaciones del tipo Langmuir Para sistemas de multicomponentes, compuestos por solutos que en forma individual siguen las isothermas de Langmuir, el equilibrio se calcula por medio de la relación

$$q_i^* = \frac{K_i Q_i c_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j c_j} \quad (16-29)$$

Esta ecuación da estimaciones razonables cuando Q de los solutos individuales concuerdan íntimamente. Los valores desiguales de Q indican que los solutos ocupan diferentes cantidades de área superficial; en la obtención de estos casos se supone que el área vacante, en vez del número de sitios vacantes, gobierna la facilidad de la toma.

En la adsorción de gases multicomponentes, la razón de los valores de KQ para dos componentes adsorbibles constituye un factor de selectividad u o un factor de separación r . Los valores de α o r así determinados para la toma a partir de la fase gaseosa quedan mucho más alejados de la unidad que el factor respectivo determinado para la toma a partir de la fase líquida. La selectividad del adsorbente se ejerce principalmente en la capa única de las paredes del poro, y el fluido en el resto del volumen del poro tiene una composición casi igual a la del fluido masivo en la parte externa de las partículas.

Factor de separación constante Tratamiento El caso multivariante de Langmuir se puede convertir a la forma CSF al introducir un componente "falso", que representa indirectamente los sitios vacantes en el sorbente y también el componente portador no sorbente en el gas; los factores de ponderación, como, por ejemplo, los valores de c_{ref} y q_{ref} que difieren para cada componente, también son necesarios. (Véase Helfferich y Klein en las "Referencias Generales"). La transformación tiene un efecto similar a la de un simple soluto [Ec. (16-15)]. Allí y aquí existe un grado de selección libre para un valor de referencia y la selección no afecta los resultados del cálculo. Para una variancia $n-1$ existen $(n-1)$ valores de A (inversamente proporcional a q_{ref}) y uno de B , que es igual a q_{ref}/c_{ref} para cada soluto.

En el procedimiento más simple, B está asignada y los valores de A son fijos y calculables. B representa una suposición sobre las propiedades del n -ésimo componente (o el componente falso), que numéricamente es igual al producto $K_n Q_n$ para el que los valores separados de K y Q no existen. Conviene basar B en la especie adsorbida más débilmente en su estado puro. De preferencia, B no debe dar razones negativas de concentración para ninguna de las especies, incluso los componentes falsos n , pero si esto sucede, no se causa daño a los cálculos subsiguientes.

Una vez que B está establecida, se pueden calcular los valores de A con base en la relación

$$A_i = K_i / (K_i Q_i - B) \quad (16-30)$$

Las fracciones mol ponderables se determinan como sigue:

$$x_i = c_i / c_{i,ref} \quad \text{con } c_{i,ref} = 1 / B A_i \quad (16-31)$$

$$y_i = q_i^* / q_{i,ref} \quad \text{con } q_{i,ref} = 1 / A_i \quad (16-32)$$

Las condiciones de la suma, que representa los valores de x y y , respectivamente, son

$$\sum_{i=1}^n B A_i c_i = 1 \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^n A_i q_i^* = 1 \quad (16-33)$$

Sin embargo, la única manera de determinar x_n y y_n para el componente falso es evaluarlos como residuos de estas sumas, después de descubrir todos los demás valores de x y y .

Los valores de α para el componente falso relativos a cada especie regular son

$$\alpha_m = \frac{A_i}{A_i - (1/Q_i)} = \frac{K_i Q_i}{B} \quad (16-34)$$

Cada una de las demás α , como se observó con anterioridad, están dadas por la razón respectiva de los productos KQ .

El principal motivo para explorar un problema multivariante con la suposición CSF es que éste es casi el único comportamiento de equilibrio, que se puede resolver matemáticamente. Incluso un ajuste poco preciso puede dar por resultado gran cantidad de información cualitativa útil.

Modelo de la "solución ideal adsorbida" La teoría indica que si la capacidad de una sola capa Q varía para las diferentes moléculas y si el comportamiento de la monocapa es el de una solución ideal (lo cual es incierto), la ecuación (16-29) es inconsistente con la ecuación de adsorción de Gibbs. Para este caso, Myers y Prausnitz [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 11, 121 (1965)] informan una manera de calcular el comportamiento de una mezcla a partir de los datos de un solo componente, dados en forma numérica o algebraica con una relación de Langmuir o Freundlich.

La isoterma de adsorción de Gibbs para dos solutos adsorbibles es

$$A \, d\pi = q_1 \, d\mu_1 + q_2 \, d\mu_2 \quad (16-35)$$

donde π representa la presión de diseminación, A es el área superficial por unidad de masa de sorbente, q_i representa los moles de soluto i por masa de sorbente y μ_i es el potencial químico ($d\mu_i = R_g T \, d \ln P_i$, donde P_i es la presión parcial). Para cada soluto, la integral de la ecuación (16-35) es

$$\frac{\pi A}{R_g T K} = \int_0^{P_i} \frac{q_i}{P_i} \, dP_i \quad (16-36)$$

Si se sigue la ley de Raoult sobre la superficie, existe una presión parcial de referencia P_i^* para cada componente en un estado puro extrapolado, P_i^* que se deduce de la fracción mol real de soluto y_i ($= q_i / \sum q_j$):

$$P_i^* = P_i / y_i \quad (16-37)$$

La P_i^* para cada estado separado de referencia tiene la misma presión de diseminación que la mezcla superficial real. Además, $\sum y_i = 1$ y esto da

$$\frac{P_1}{P_1^*} + \frac{P_2}{P_2^*} + \dots = 1 \quad (16-38)$$

En forma conceptual, deben probarse diferentes valores de π hasta encontrar uno para el cual el conjunto respectivo de valores de P_i^* satisfagan la ecuación (16-38).

Se pueden deducir las **isothermas binarias** explícitas, mediante un procedimiento algebraico, con forma de una serie convergente. [LeVan y Vermeulen, *J. Phys. Chem.*, 85, 3247 (1981)]. Para el caso de Langmuir, la forma de dos términos para cada uno de los dos solutos ($i = 1$ o 2), alterna a la ecuación (16-29) y que utiliza K para indicar K_L , es

$$q_i = \frac{(Q_1 + Q_2) K_i P_i}{2(1 + K_1 P_1 + K_2 P_2)} + (Q_i - Q_j) \frac{K_i K_j P_i P_j}{(K_1 P_1 + K_2 P_2)^2} \ln(1 + K_1 P_1 + K_2 P_2) \quad (16-39)$$

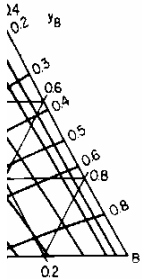
En forma similar, la relación de los dos términos de Freundlich, en la que se utiliza K por K_F , es

$$q_i = \frac{P_i (K_i / \beta_i)^{1/\beta_i}}{A^{2-(\beta_i/\beta_1)}} [B + (\beta_1 - \beta_j) (\ln A) P_j (K_j / \beta_j)^{1/\beta_j}] \quad (16-40)$$

donde los factores A y B están dados por las relaciones

$$A = P_1 K_1^{1/\beta_1} \beta_1^{-1/\beta_1} + P_2 K_2^{1/\beta_2} \beta_2^{-1/\beta_2} \quad (16-41)$$

$$B = P_1 K_1^{1/\beta_1} \beta_1^{-(1/\beta_1)} + P_2 K_2^{1/\beta_2} \beta_2^{-(1/\beta_2)} \quad (16-42)$$



un intercambio iónico de $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ = 8.06; ($y_{\text{Ca}}/x_{\text{Ca}}$)
solite C-20, con Ca como
Chem. Fundam., 6, 339
miso.]

da par binario $r_{ij} = \alpha_{ji}$

e a través de las ecua-

(16-26)

(16-27)

mos x se hacen lineal-
to que se ilustra en la

concentración, superior a
e ionizados (o a con-
bilmente ionizados).
de la resina está men-
o de iones de la sal en
alando el signo de la
ficar), su toma q_s es
s. Con q_s , la concen-
se una valencia m , el
dado por la expresión

(16-28)

ividad en la fase de la
monan. Si la ecuación
ones N' y N'' , la razón
nstante de equilibrio
13a)].
erminado a una con-
ción del mismo ion a
a primera a la última
sistema es, en princi-
en cuenta cuando es

Los valores a partir de estas ecuaciones, en la mayor parte de los casos, son iguales a los cálculos exactos dentro del 1%. Los valores eficaces de

las resultantes son más grandes (por consiguiente, menos conservadores) que las obtenidas directamente con base en las razones de las K .

el análogo de la ecuación de la inversión total de la

TRANSICIONES LIMITADAS POR EL EQUILIBRIO

EFFECTO DE EQUILIBRIO DESFAVORABLE

Las curvas de rompimiento para las operaciones de lecho fijo se dividen, desde el punto de vista empírico, en los siguientes tipos: aguda, no aguda, intermedia y compuesta. En general, la forma de la curva se ve afectada por los factores de equilibrio y transporte. Cuando la diseminación de la curva debida a los efectos de transporte se minimiza experimentalmente o se desprecia teóricamente, surgen curvas del tipo abrupto, gradual y compuesto. El tipo gradual no agudo equivale a un **equilibrio desfavorable**, como lo demuestra la curva cóncava hacia arriba de la gráfica de q contra c o y contra x y el factor de separación R mayor que uno. El equilibrio evita que el sorbente adsorba la cantidad de soluto que le permite su capacidad. La diseminación por efectos de la transferencia de masa suele ser pequeña en comparación con la del equilibrio y, por consiguiente, el patrón de rompimiento se expande en proporción con el volumen del lecho que atraviesa.

(En contraste con este caso no agudo, el rompimiento abrupto o agudo tiene una gráfica de equilibrio que es convexa hacia arriba y, en consecuencia, se trata de un equilibrio favorable que se analizará en la siguiente subsección.)

Ya que muchos efectos distintos pueden afectar los cálculos, el álgebra y las operaciones numéricas se simplifican al agrupar los diferentes factores en razones o grupos adimensionales. Los grupos necesarios en esta subsección ya se presentaron: T por medio de la ecuación (16-1) A mediante las ecuaciones (16-6) y (16-21); x , y , X y Y por medio de las ecuaciones (16-9) y (16-10) y R en la ecuación (16-17).

Una gráfica característica de la distancia contra el tiempo para un lecho que muestra rompimiento limitado por el equilibrio aparece en

la figura 16-7; la proyección vertical de X contra el tiempo muestra el patrón proporcional a medida que emerge de dos secciones transversales sucesivas en h_1 y h_2 . Dichas curvas no se pueden agudizar por efectos físicos; si se desea un rompimiento más agudo, debe cambiarse el equilibrio mediante una reducción de la temperatura, o bien por medio del empleo de un sorbente distinto.

En cada transición o transición parcial, controlada por el **equilibrio local**, la composición inicial en el lecho es uniforme $Y = 0$, con el fluido coexistente en el lecho en $X = 0$. La alimentación se suministra en forma constante a $X = 1$ y, si no se interrumpe, se llega con el tiempo a una saturación uniforme de $Y = 1$, en cualquier lecho de longitud finita. Por lo tanto, la curva total de rompimiento se inicia a la concentración $X = 0$ y termina en $X = 1$. (En la práctica, el "punto de rompimiento" es el tiempo del primer valor diferente de cero o el primer valor no aceptable para X .)

Con objeto de utilizar un conjunto "universal" simple de soluciones algebraicas para las curvas de rompimiento, el intervalo adimensional de concentración se ajusta a la transición particular que se considera, que puede incluir o no el estado inicial ("presaturación") de la columna o de la alimentación que se introduce. Para una alimentación concentrada, que se introduce a una columna totalmente regenerada, $x = 1$ para la alimentación corresponde a $X = 1$ y $x = 0$ para el lecho en $X = 0$.

Para la **regeneración** de una columna totalmente saturada con un fluido libre de soluto (p. ej., en el intercambio iónico, una solución que no contenga en ese momento el ion de la alimentación a la columna), $x = 0$ corresponde a $X = 1$ y $x = 1$, a $X = 0$. Para una alimentación mixta y una columna parcialmente presaturada es posible, por ejemplo, tener $x = 0.8$ en $X = 1$ y $x = 0.2$ en $X = 0$. También se puede encontrar la combinación inversa con un factor de separación recíproco: $R^{\dagger} = 1/R$,

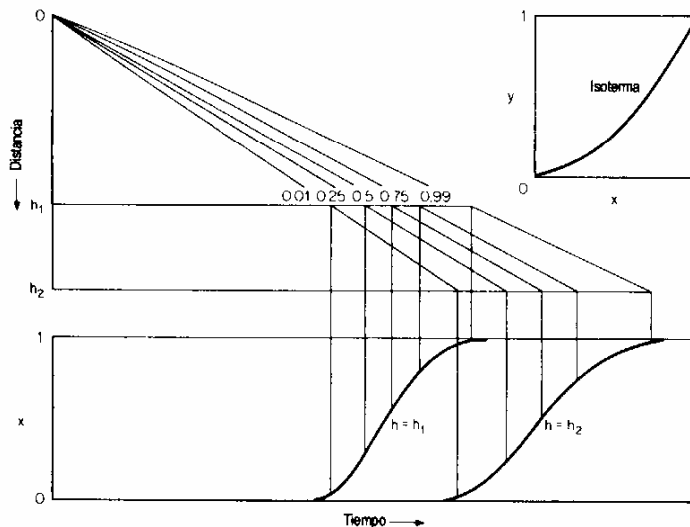


FIG. 16-7 Gráfica de distancia contra tiempo, en la que se muestran los perfiles de concentración de la solución para equilibrio desfavorable. La extensión radial de los perfiles representa el comportamiento de patrón proporcional.

RELACIONES DE CARGA

A diferencia de A , que la medición de tiempo deradarse la variable u refieren las variables pimiento se puede ex $f_n(T)$ o, en forma ex para cualquier transi soluto inducida a la pasado por el punto i sorbente (aguas arril capacidad teórica se transición, el tiempo la transición dentro i del sorbente, que co por la integral

$$\int_{v=0}^{x=1} (1 -$$

donde $\bar{V} = V - v_0$, o s del llenado del lecho

Para una transición hasta c_{ref} y q , desde l grar la ecuación (16- ma. Por consiguient de fluido para el que del punto de referen residual no llenada i

Por lo tanto, el si relaciones equivalent

$$T = \frac{c_{ref}}{q}$$

De manera similar,

$$T = \frac{V}{A}$$

Para un factor de se forma

$$T = [r$$

T es la medición g valor es 1.0 en el ti corresponde a la cap de interés, la ecuación

$$\int_{T=0}^{x=1}$$

En la figura 16-8 se tal manera que el á al área sobre la curv en la ecuación (16- res, si NT reemplaz nes (16-43) y (1 estequiométrico effi la constante de inte rompimiento) en la localidad.

Ecuación de con rencia de materia p

menos conservado las razones de las K .

el tiempo muestra el s secciones transver pueden agudizar por pudo, debe cambiarse ratura, o bien por me-

ada por el equilibrio me $Y = 0$, con el flui- sión se suministra en llega con el tiempo a ho de longitud finita. a la concentración to de rompimiento" o el primer valor no

simple de soluciones xervalo adimensional lar que se considera, ción") de la columna limentación concen- egenerada, $x = 1$ para lecho en $X = 0$.

nte saturada con un ico, una solución que ación a la columna), limentación mixta ible, por ejemplo, te- se puede encontrar la recíproco: $R^1 = 1/R$.

el análogo de la ecuación (16-16). (Como antes, el símbolo $\dagger$ designa la inversión total de la primera etapa considerada.)

RELACIONES DE BALANCE DE MATERIA: RAZÓN DE CARGA

A diferencia de Λ , que no varía para cualquier transición determinada, la medición de tiempo-distancia o volumen-distancia T puede considerarse la variable independiente principal, con respecto a la que se refieren las variables de concentración dependientes. La curva de rompimiento se puede expresar adimensionalmente como $X = f(T)$ o $x = f(T)$ o, en forma equivalente, $T = f(X)$ o $T = f(x)$. El valor de T para cualquier transición se mide como la razón de la cantidad total de soluto inducida a la columna en la corriente de alimentación que ha pasado por el punto de interés, con respecto a la capacidad teórica del sorbente (aguas arriba de dicho punto) para contener el soluto. Esta capacidad teórica se define como el **centro estequiométrico** de toda transición, el tiempo o el volumen cuando el grado de truncamiento de la transición dentro del fluido es igual al grado de truncamiento dentro del sorbente, que corresponde al V_{esteq} eficaz para la transición, dado por la integral

$$\int_{V=0}^{X=1} (1-X)dV = \int_{X=0}^{X=1} V dX = (V_{\text{esteq}})_{\text{eficaz}} \quad (16-43)$$

donde $\hat{V} = V - v\epsilon$, o sea, el volumen de alimentación menos el volumen del llenado del lecho hasta el punto de interés.

Para una transición de intervalo completo, en la que c varía desde 0 hasta c_{ref} y q , desde 0 hasta q_{ref} , el volumen de fluido obtenido al integrar la ecuación (16-43) es el volumen estequiométrico total del sistema. Por consiguiente, el volumen estequiométrico total es el volumen de fluido para el que la cantidad de soluto que se ha "filtrado" más allá del punto de referencia en el lecho es exactamente igual a la capacidad residual no llenada del sorbente contenido antes de dicho punto.

Por lo tanto, el sistema T se puede definir por cualquiera de las tres relaciones equivalentes:

$$T = \frac{c_{\text{ref}}(V - v\epsilon)}{q_{\text{ref}}\rho_b v} = \frac{V - v\epsilon}{\Delta v} = \frac{\hat{V}}{(V_{\text{esteq}})_{\text{total}}} \quad (16-44)$$

De manera similar, el valor de T para cada transición está dado por

$$T = \frac{V - v\epsilon}{\Delta v} = \frac{\hat{V}}{(V_{\text{esteq}})_{\text{eficaz}}} = \frac{x'' - x'}{y'' - y'} T \quad (16-45)$$

Para un factor de separación constante r , la ecuación (16-45) se transforma

$$T = [r + (1-r)x''] [r + (1-r)x'] \frac{T}{r} \quad (16-46)$$

T es la medición generalizada más sencilla del volumen; cuando su valor es 1.0 en el tiempo de la corrida o volumen de la solución, que corresponde a la capacidad total de sorción del lecho, para la transición de interés, la ecuación (16-43) se transforma en

$$\int_{T=0}^{X=1} (1-X) dT = \int_{X=0}^{X=1} T dX = 1 \quad (16-47)$$

En la figura 16-8 se muestra la posición del centro estequiométrico, de tal manera que el área bajo la curva X a la izquierda de $T = 1$ es igual al área sobre la curva X , a la derecha de $T = 1$. Si se reemplaza T por T en la ecuación (16-47), la integral es $\bar{T}$ (Para las subsecciones posteriores, si NT reemplaza a T , la integral se transforma en N .) Las ecuaciones (16-43) y (16-47) son útiles para determinar el volumen estequiométrico eficaz a partir de los experimentos, o para determinar la constante de integración (es decir, la posición exacta de la curva de rompimiento) en las soluciones de las ecuaciones diferenciales de velocidad.

Ecuación de continuidad para cualquier soluto El balance diferencial de materia para cada componente soluto se basa en el concepto de

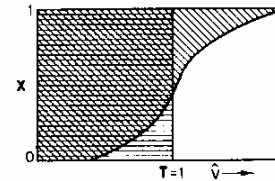


FIG. 16-8 Determinación del volumen estequiométrico de la solución que se requiere para normalizar la escala T . El bloque rectangular se trazó así para igualar el área superior (o hacia la izquierda) de toda la curva experimental de la variación de concentración.

que la concentración puede cambiar sólo por medio de la convección, la transferencia en la interfase o los efectos de difusión-dispersión:

$$\frac{\partial c}{\partial v} + \rho_b \frac{\partial q}{\partial V} + \epsilon \frac{\partial c}{\partial V} - \frac{D_{\text{eff}} S^2 \epsilon \partial^2 c}{F \partial v^2} = 0 \quad (16-48)$$

Aquí, la distancia se ha reemplazado por el volumen variable de sorbente v y el tiempo por el volumen de la solución V . Si se desprecia el término de la dispersión y V se reemplaza por $\hat{V}$, como se definió en la ecuación (16-43), la ecuación diferencial parcial tiene la forma

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial v}\right)_{(V-v\epsilon)} = \rho_b \left[\frac{\partial q}{\partial (V - v\epsilon)}\right]_v \quad (16-49)$$

Con los términos adimensionales (salvo para v), la ecuación es

$$-\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_{T_v} = \left(\frac{\partial y}{\partial T v}\right)_v \quad (16-50)$$

Para los casos controlados por la transferencia de masa, con N proporcional a v , la relación se transforma en

$$-\left(\frac{\partial X}{\partial N}\right)_{NT} = \left(\frac{\partial Y}{\partial NT}\right)_N \quad (16-51)$$

El término Tv o NT se considera una sola variable, mientras que N es variable (al resolver la ecuación diferencial). Cuando la ecuación resuelta se evalúa con N fija, por lo general T se transforma en la variable de interés. Las dos velocidades adimensionales de la ecuación (16-51) son iguales a la fuerza adimensional de impulso para el transporte de masa.

Velocidad de la composición Si se alcanza un estado estacionario entre las composiciones de la solución y del sorbente, las composiciones coexistentes avanzan a través del lecho a velocidad uniforme, como se muestra en la figura 16-7. La condición de velocidad constante de la composición se alcanza, en el caso límite, con un equilibrio moderadamente desfavorable y, como un caso límite diferente, con un equilibrio moderadamente favorable. Esta condición se conoce como **coherencia** y corresponde, desde el punto de vista matemático, a hacer de la ecuación (16-49) una ecuación diferencial total y separada para cada caso. Para el equilibrio local, $U (= 1/T)$ se utiliza como una coordenada de la razón de penetración o la velocidad relativa, para proporcionar una representación adimensional del perfil de concentraciones del lecho.

El comportamiento externo y visible de un lecho, caracterizado por T , es el objetivo tanto de las mediciones como de los cálculos. Sin embargo, el comportamiento interno y causal debe comprenderse tanto para la interpretación como para el diseño; en especial con los sistemas multivariantes, una gráfica de y contra U facilita a menudo los cálculos necesarios.

Velocidad de transición La velocidad de desplazamiento del centro estequiométrico de una transición se puede expresar como una velocidad promedio, de la composición

$$\bar{U} = \frac{1}{T} = \frac{q_{\text{ref}} \rho_b v}{c_{\text{ref}}(V - v\epsilon)} \quad (16-52)$$

en donde v es el volumen variable del lecho en donde se ubica el centro de transición, y V es el volumen de solución, igual que antes. Si la

velocidad (dimensional) de la transición dv/dt se designa como u_1 y dV/dt se identifica con F , entonces,

$$u_0 = \frac{\bar{U}}{\Lambda + \bar{U}\epsilon} \frac{F}{S} \approx \frac{\bar{U}F}{\Lambda S} \quad (16-53)$$

La velocidad de la transición relativa a la del fluido en movimiento, designada a menudo como R_F , convierte en:

$$R_F = \frac{u_0 \epsilon}{F} = \frac{1}{1 + \Lambda / \bar{U}_\epsilon} \quad (16-54)$$

Por lo tanto, para un valor grande de Λ y para $\bar{U} = 1$, $R_F \approx \varepsilon/\Lambda$.

ANÁLISIS DEL EQUILIBRIO LOCAL

Para todas las isermas, un historial completo de la variación de la concentración o para una corrida de dos componentes en la columna consta de dos mesetas y una transición intermedia con una o múltiples porciones. La trayectoria de concentración, seguida en la transición, está dada por la pendiente de la curva de equilibrio en el caso desfavorable o por la pendiente de la línea que conecta dos puntos de equilibrio (a menudo 0,0 y 1,1) en el caso favorable.

Comportamiento de transición gradual. La teoría del equilibrio suministra una explicación clásica de la cromatografía, y fue aplicada con éxito por vez primera por DeVault [*J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 532 (1943)]. Mediante una transformación de las derivadas parciales, la ecuación (16-50) conduce al siguiente resultado:

$$\left(\frac{\partial \mathbf{y}}{\partial \mathbf{x}}\right)_{\mathbf{v}} = \left(\frac{\partial T_{\mathbf{v}}}{\partial \mathbf{v}}\right)_{\mathbf{x}} = T_{\mathbf{x}} + \mathbf{v} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathbf{v}}\right)_{\mathbf{x}} \quad (16-55)$$

La condición del equilibrio local convierte ahora a $\partial y/\partial x$ en una derivada total: dicho de otra manera, en una función de x o y solamente. El término del lado derecho de la expresión debe ser también una función exclusiva de x o y , y no de v . El resultado es:

$$\frac{dy^*}{dx} = T_x \quad \frac{dY^*}{dX} = T_X \quad (16-56)$$

Si la segunda derivada d^2Y/dX^2 es positiva (obedeciendo al *equilibrio desfavorable*), **T** aumenta cuando **X** va en aumento, de acuerdo con el comportamiento experimental de la variación de la concentración. Por tanto, con un equilibrio desfavorable ($R > 1$), la teoría del equilibrio predice una curva de variación de concentración similar a la que se tiene en las corridas verdaderas de la columna.

Para el caso de un **factor de separación constante** r que trató en primer lugar Walter [*J. Chem. Phys.*, **13**, 229 (1945)], las ecuaciones (16-14) y (16-56) llevan a

$$\frac{dy^*}{dx} = \frac{r}{\{(1-r)x + r\}^2} = T \quad (16-57)$$

$$x = \frac{r - \sqrt{r/T}}{r - 1} \quad (16-58)$$

Los límites de validez de la ecuación (16-58) son $x = 0$ en $T = 1/r$; $x = 1$ en $T = r$.

Para una **isoterma desfavorable de Freundlich** (tabla 16-5), donde $y = x^\beta$ con $\beta > 1$, el resultado del patrón proporcional es

$$T = dy^{\circ}/dx = \beta x^{\beta-1} \quad (16-59)$$

La isoterma trinomial da por resultado

$$T = dy^*/dx = (1 - a_1 - a_2) + 2a_1x + 3a_2x^2 \quad (16-60)$$

Cuando $a < b$ en una **isoterma bilineal**, se obtienen dos pasos abruptos, en $T = a$ y $T = b$, y la meseta intermedia tiene la concentración $X = (1 - b)/(a - b)$. En esta curva compuesta, la separación de los dos pasos muestra un comportamiento "proporcional".

Estimación de isoterma a partir de una curva de variación de concentración Los efectos de la transferencia de masa producen casi

siempre un ensanchamiento de la curva de variación de la concentración, más allá de lo que indica la teoría del equilibrio local. No obstante, en el caso de equilibrios marcadamente desfavorables en columnas "profundas" el comportamiento de patrón proporcional puede predominar en la variación de la concentración; en tal caso, la isoterma completa se deduce integrando tal curva [Glueckauf, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 3280].

$$y^* = \int T \, dx \quad (16-61)$$

Discontinuidad (shock) para isotermas favorables Si la segunda derivada es negativa (conformándose con el equilibrio favorable), el resultado algebraico corresponde a una curva de X que decrece al aumentar T . En vista de $X = 0$ y $X = 1$ son también valores permitidos (e incluso preferidos), esta curva de pendiente inversa representa un resultado inalcanzable o "ficticio", y genera la **transición abrupta** teórica. Desde un punto de vista matemático, para este paso,

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} \equiv \frac{(y'')^* - (y')^*}{x'' - x'} = T \quad (16-62)$$

En los casos simples x y y (o X y Y) cada una salta de 0 a 1 en el valor de T (o T) de la *unidad*, como lo requiere el balance de materia.

Isótermas y transiciones compuestas Si la isoterma para una transición determinada contiene uno o más puntos de inflexión $Y'' > X$ a todo lo largo dará una transición abrupta; pero si $Y'' < X$ en cualquier región, la transición mostrará un patrón proporcional que puede incluir segmentos abruptos. (F. Barncs, comunicación privada.) Para una isoterma Y en función de X con una inflexión, que es en parte favorable y en parte desfavorable, la trayectoria de la concentración reposa siempre *ya sea arriba o debajo* de la isoterma. Donde se produce un cambio entre la región desfavorable y la favorable, la zona de dY''/dX creciente no alcanza casi nunca su punto de inflexión, sino que, por el contrario, termina en una tangente trazada de tal manera que se incrementa conforme aumenta X . [Roberts, Ph.D. tesis en Ingeniería Química, Georgia Institute of Technology, 1951; Tudge, *Can. J. Phys.*, **39**, 1611 (1961); y Golden, Ph.D. tesis en Ingeniería Química, Universidad de California, 1973.]

En la figura 16-9 se ilustra la trayectoria de la concentración de una isoterma de doble inflexión; la curva de variación de la concentración que corresponde a esa trayectoria será abrupta en un principio, un valor T menor que 1 hasta llegar al valor X del punto P_1 ; luego se observará un aumento gradual a lo largo de la isoterma, hasta el punto P_2 y, a continuación, otro cambio abrupto en $X = 1$ con un valor T mayor que 1. Dentro de la columna, el nivel del soluto del fluido desciende hasta el nivel P_2 , luego encuentra una capacidad de sorción reducida debido al equilibrio desfavorable y, al llegar a P_1 , puede hacer que descienda

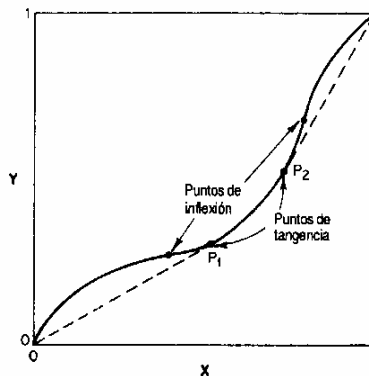


FIG. 16-9 Trayectoria de la concentración de equilibrio exhibida por la curva de variación de la concentración en el caso de una isoterma con doble punto de inflexión. (Tomado de Tudge.)

abruptamente el solu
el presaturante para l

TR

COMPORTAMII
LA VARIACIÓN
CONCENTRAC
EQUILIBRIO FA

La teoría del equilibrio cada transición gobierna (debe servir) cada una de estas transiciones: si se introduce una amplitud hasta una forma si se introduce se ampliará hasta alcanzar sea la columna, o del lecho no utilizó concentración. En definitiva, es aguda.

El equilibrio es un libro favorable. Para una masa, un equilibrio de rompimiento con una altura más evolución caracterizada fluida desde el principio se vuelven punto (con lo cual, las de variación de l

ción de la concentración local. No obstante, en columnas racionales puede predominar la isoterma como *J. Chem. Soc.*, 1949,

(16-61)

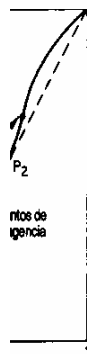
ables Si la segunda (equilibrio favorable), de X que decrece al in valores permitidos nversa representa un transición abrupta a este paso,

(16-62)

ta de 0 a 1 en el valor de X de materia.

la isoterma para una $Y^* > X$ y $Y^* < X$ en cualquier X que puede incluir Y^* .) Para una isoterma en parte favorable la atracción reposa siempre produce un cambio de dY^*/dX creciente que, por el contrario, que se incrementa Ingeniería Química, *Am. J. Phys.*, 39, 1611 nica, Universidad de

concentración de una Y de la concentración en principio, un valor Y^* ; luego se observará hasta el punto P_2 y, a un valor T mayor que Y^* uido desciende hasta la concentración reducida debido a hacer que descienda



io exhibida por la curva Y^* con doble punto de

abruptamente el soluto restante. Si se intercambian la alimentación y el presaturante para la misma isoterma, el inicio y el final de la curva

de variación de la concentración será gradual, con una transición abrupta cerca de $T = 1$.

TRANSICIONES DE PATRÓN CONSTANTE LIMITADAS POR LA VELOCIDAD

COMPORTAMIENTO DE LA VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN PARA EQUILIBRIO FAVORABLE

La teoría del equilibrio local predice, en contraste con la realidad, que cada transición gobernada por una isoterma favorable (convexa hacia arriba) debe ser vertical en el punto estequiométrico ($T = 1$). De hecho, cada una de estas transiciones es "autoaguda" hasta cierto punto. Si se introduce una amplia zona con pendiente más pequeña, se agudizará hasta una forma constante, en el plano distancia-tiempo pero si se introduce un frente de zona abrupto inicialmente, se ampliará hasta alcanzar la misma forma constante. Cuanto más larga sea la columna, tanto más pequeña será la fracción de capacidad del lecho no utilizada para cualquier nivel dado de variación de la concentración. En este caso, la variación de la concentración es verdaderamente aguda.

El equilibrio es un aspecto importante del comportamiento de equilibrio favorable. Para un conjunto dado de coeficientes de transferencia de masa, un equilibrio más favorable (es decir, una R más pequeña) da un rompimiento más inclinado y el límite de la pendiente se alcanza con una altura más corta del lecho. En la figura 16-10 se muestra la evolución característica de las velocidades de composición en la fase fluida desde el principio de la corrida. Cuando los perfiles de composición se vuelven paralelos, los valores de X y Y son iguales en cada punto (con lo cual, se establece la congruencia) y las curvas proyectadas de variación de la concentración tienen la misma forma.

MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE MASA: VELOCIDADES Y UNIDADES DE TRANSFERENCIA

La transferencia de masa y los fenómenos relacionados adquieren una influencia predominante sobre la forma de los perfiles de composición y los historiales de concentración del effluente en todos los casos, salvo aquellos gobernados por el equilibrio local. Es lamentable que no exista un modelo completo (salvo uno muy aproximado basado en una analogía de la cinética de la reacción química); por consiguiente, se debe tener cuidado al seleccionar el método de cálculo más adecuado entre los disponibles. Un cálculo que predice el valor de X con una T dada con una precisión del 0.01 (es decir, dentro de la precisión experimental) se considera por lo general adecuado. En la figura 16-11 se aplica este criterio para demostrar los valores mínimos de N (el número de unidades de transferencia) en los que es válido el patrón proporcional o el patrón constante para cada R y, en consecuencia, mostrar dónde deben utilizarse los modelos de equilibrio lineal, cinética de la reacción o patrón preconstante.

Mecanismos La figura 16-1 se utiliza para indicar la naturaleza física y la ubicación de los pasos individuales en el mecanismo de transporte; en la figura se identifican con números los pasos 1 a 4. Cada paso incluye una fuerza de impulso diferente y dará lugar a diferentes formas de resultados matemáticos; por lo general se utilizan las matemáticas del paso de control, con ajustes por las demás resistencias contribuyentes. Los pasos individuales en el orden en que se aplican a un proceso de desorción de soluto son:

1. Difusión en el estado sorbido (en una fase uniforme semilíquida o sólida o en la capa superficial del poro). Posteriormente, este fenómeno se designa como "difusión en la fase de partícula".

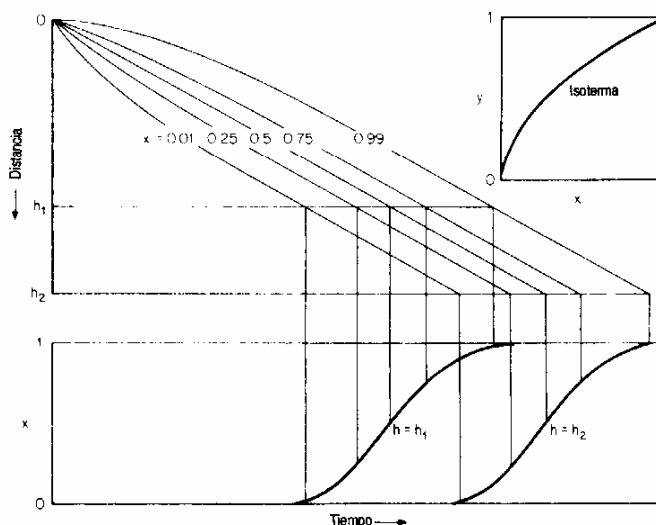


FIG. 16-10 Gráfica de distancia contra tiempo en la que se muestran los perfiles de concentración de la solución, para equilibrio favorable. La extensión paralela de los perfiles representa el comportamiento con patrón constante.

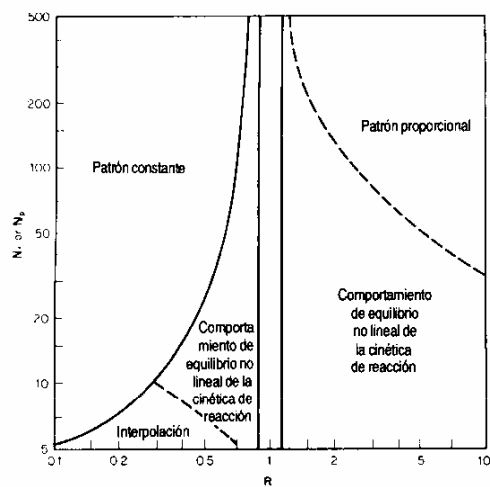


FIG. 16-11 Regiones de R y N/N_p , en las que se aplica el tratamiento de patrón proporcional o constante (la mayor parte dentro de 1% de la escala total), con tratamientos opcionales para las otras regiones.

2. Reacción en los límites de la fase. (A pesar de que este proceso es por lo general, muy rápido, las diferentes modalidades de transferencia de masa se expresan en términos de las velocidades aparentes de reacción, para simplificar las matemáticas.)

3. Difusión en el poro para la fase fluida dentro de las partículas (para la mayor parte de los adsorbentes, zeolitas inorgánicas y algunas resinas de intercambio iónico).

4. La transferencia de masa entre las superficies externas de las partículas del sorbente y de la fase fluida circundante.

5. El mezclado o la falta de éste entre las diferentes partes del equipo de contacto. Por ejemplo, en la operación de la columna con bajas velocidades de flujo, las curvas de rompimiento se pueden ampliar, debido a la dispersión parásita o a la difusión molecular, llamadas, colectivamente, "dispersión axial".

En general, los sistemas con una alta concentración de soluto en la fase del fluido están propensos a que sus velocidades de transferencia de masa se vean controladas por la difusión en la fase de partícula (paso 1) y en los sistemas con una baja concentración total en la fase fluida los efectos del lado del fluido controlan el mecanismo (pasos 3, 4 o 5).

La diferencia entre los pasos 1 y 3 es que están separados por el paso 2 y, en consecuencia, ocurren en fases diferentes. Los mecanismos 4, 3 y 2 así como los 4, 2 y 1 ocurren en serie. Para algunos sorbentes ocurren ambos mecanismos en paralelo y el más rápido es el que controla la velocidad.

Las velocidades de los pasos 1, 2 y 3 son independientes del arreglo particular del proceso seleccionado, para una partícula dada de sorbente, con un potencial de impulso constante. Por el contrario, las contribuciones de los pasos 4 y 5 dependen considerablemente del tipo de equipo utilizado.

Forma de las ecuaciones de velocidad Para cada mecanismo individual en un lecho fijo, se puede definir un número N de unidades de transferencia de masa (abreviado NTU). Esta longitud adimensional permite evaluar la ecuación de velocidad mediante el uso de una solución "universal". La variable opuesta NT , con referencia a la ecuación (16-51), es un tiempo adimensional. Las velocidades de los pasos 3 y 4, analizadas con anterioridad, incluyen una resistencia del fluido para el paso 1, una resistencia del sólido. La razón de separación $\Lambda (= V_{esteq}/v)$ se introduce en forma diferencial para las resistencias del sólido y del fluido. Cuando se mide la velocidad de cambio de la con-

centración de partículas se aplica directamente la velocidad en la fase de la partícula, pero la velocidad en la fase del fluido debe dividirse entre Λ .

La velocidad, en términos del coeficiente general κ_p o κ_f , es

$$dY/dt = \kappa_p f_n(Y, X) \quad \text{o} \quad (\kappa_f/\Lambda) f_n(Y, X) \quad (16-63)$$

En este caso, $f_n(Y, X)$ es una fuerza adimensional de impulso, a menudo una función lineal, que para la fase sólida es aproximada y está sujeta a correcciones empíricas.

El tiempo adimensional NT se define como el producto de κt , donde κ es κ_p o (κ_f/Λ) . En $T = 1$, $t = V_{esteq}/F$, y $N = NT$. Por consiguiente,

$$N = \kappa V_{esteq}/F = \kappa \Lambda v/F \quad (16-64)$$

Como en todos los casos, N y v están relacionadas por constantes, el balance de materia de la ecuación (16-51) tiene una forma completamente adimensional

$$-\left(\frac{\partial X}{\partial N}\right)_{NT} = \left(\frac{\partial Y}{\partial NT}\right)_N = f_n(Y, X) \quad (16-65)$$

donde N debe estar designado por el subíndice adecuado (p, R , el poro, f o d , respectivamente, para los pasos 1 a 5).

Patrón constante Para el equilibrio favorable, Y^* excede a X , pero en realidad Y nunca puede llegar a Y^* . El balance de materia hace imposible que el fluido suministre más soluto al sólido que el que transporta; es decir, Y no puede exceder a X . Pero se puede demostrar que X y Y se aproximan y se alcanzan realmente.

Se observa que muchas curvas de variación de la concentración mantienen una forma constante a medida que avanzan a través de la columna. Esto significa que cada segmento de la curva se desplaza a la misma velocidad en la columna; para este caso, dT/dv o dNT/dN es constante para todos los valores de X . Por lo tanto, al utilizar la ecuación (16-50) o la (16-65), $dY = dX$. Al combinar esto con el comportamiento límite, en el que $Y = 0$ cuando $X = 0$ y $Y = 1$ cuando $X = 1$, se deduce que

$$Y = X \quad (16-66)$$

que representa el criterio matemático para el patrón constante.

La sustitución de la ecuación (16-66) en la (16-65) de una ecuación diferencial total

$$dX/d(NT - N) = f_n(X) \quad (16-67)$$

que tiene como su integral

$$f(X) = N(T - 1) + \text{const} \quad (16-68)$$

La función $f(X)$ se calcula al integrar $dX/f_n(X)$ entre los límites y la constante de integración al aplicar la ecuación (16-47). El término $N(T - 1)$ o $NT - N$ se transforma, por consiguiente, en una función no variante de X para un mecanismo y comportamiento de equilibrio determinados (p. ej., R constante).

Desde el punto de vista matemático, la operación con patrón constante se asemeja a la destilación con reflujo total o a la adsorción continua a contracorriente, con una pendiente de la línea de operación de 45°. Esta naturaleza asintótica ha sido analizada por Cooney y Lightfoot, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4, 233 (1965).

NTU por altura unitaria: un parámetro de desempeño Las principales variables físicas son el diámetro y estructura de la partícula, la velocidad de flujo, las difusividades de las fases fluida y sólida, la razón de separación y (con una extensión casi despreciable) la viscosidad del fluido. En los cálculos de costumbre para los procesos de separación, la altura de la columna se estima a menudo como el producto de la altura de una unidad de transferencia multiplicado por el número de unidades de transferencia. En la figura 16-12 aparece una gráfica del recíproco de la HTU, multiplicado por el diámetro de partícula, para hacerlo adimensional y dividido entre el término de corrección b (entre 1 y 2), que se aplica a la adición de resistencias [véase la Ec. (16-92)]. Por lo general, se prefieren valores elevados de este **parámetro de comportamiento**, NTU por unidad de altura y, en este

caso, la altura del lecho es un parámetro de comportamiento.

Cuando uno o más parámetros, la razón NTU por función del número de unidades de transferencia, $d_p(F/S)/D_p$, y una razón de separación, b , se desarrollan en paralelo ambos mecanismos. Se difunde con la envolvente de los valores de b y NTU .

Las suposiciones inherentes a las estructuras b (uniformes de los sitios), dentro de la partícula, y gasto uniforme y tiempo de separación R . Si la separación es paralela a los valores de b y NTU .

Fuerzas de impulso Ahora se nos individuales (o los sitios). Para interpretar datos de N y, para predecir el necesario que cada relación para la geometría de la figura 16-12 o una estimación directa.

Las ecuaciones que se derivan del equipo de contacto para concentraciones promedio; en ciertos casos condiciones se aplican partículas esféricas o cúbicas. (Las partículas rasas). Para reducir las ecuaciones se expresan como variables resolvers los casos de partículas. 1. Identifíquese la de la partícula o una co

la velocidad en la fase
el fluido debe dividirse

neral K_p o K_f , es

$$1) \ln(Y, X) \quad (16-63)$$

sal de impulso, a menu-
s aproximada y está su-

el producto de K_f , donde
F. Por consiguiente,

$$F \quad (16-64)$$

adas por constantes, el
c una forma completa-

$$Y, X) \quad (16-65)$$

adecuado (p , R , el poro,

ble, Y' excede a X , pe-
alance de materia hace
o al sólido que el que
ro se puede demostrar
le.

n de la concentración
avanzan a través de la
a curva se desplaza a la
dT/dt o d NT/dN es
nto, al utilizar la ecua-
resto con el comporta-
F = 1 cuando X = 1, se

$$(16-66)$$

trón constante.
6-65) de una ecuación

$$(16-67)$$

$$(16-68)$$

(X) entre los límites
ón (16-47). El término
nte, en una función no
iento de equilibrio de-

ción con patrón cons-
lo a la adsorción con-
línea de operación de
por Cooney y Light-

de desempeño Las
estructura de la particu-
fases fluida y sólida,
i despreciable) la vis-
para los procesos de
menu como el pro-
la multiplicado por el
ra 16-12 aparece una
or el diámetro de par-
el término de correc-
resistencias [véase la
e elevados de este pa-
d de altura y, en este

caso, la altura del lecho se calcula al dividir el NTU requerido entre el
parámetro de comportamiento.

Cuando uno o más procesos de transferencia de masa regulan la ve-
locidad, la razón NTU por unidad de altura puede expresarse como una
función del número de Péclet para el flujo (Reynolds por Schmidt)
 $d_p(F/S)/D_f$, y una razón entre la difusividad de control y la de la fase
fluida. Si los efectos de diseminación o ensanchamiento del lado del
fluido ejercen el control, el valor eficaz de N está dado por la curva más
alta (que se ilustra en forma punteada para el gas y continua para liqui-
dos). Si lo que ejerce el control son las difusividades del lado de la
partícula, el valor eficaz de N se expresa por medio de un punto por
debajo de la envolvente superior, en el contorno de difusión apropiado
(con los valores de ψ , el contorno depende indirectamente del factor
de separación R). Si la difusión de poro y de la fase de la partícula
se desarrollan en paralelo, N es la suma de los valores individuales para
ambos mecanismos. Cerca de las intersecciones de los contornos de
difusión con la envolvente superior, N/b es la recíproca de la suma de las re-
cíprocas de los valores de N del lado del fluido y el lado de la partícula.

Las suposiciones inherentes a estas relaciones incluyen tamaños de
partícula y estructuras homogéneas (distribución y naturaleza química
uniformes de los sitios), concentración inicial uniforme del adsorbente
dentro de la partícula, concentración uniforme en la dosificación, un
gasto uniforme y temperatura lo suficientemente constante para con-
servar tanto el equilibrio como el coeficiente de velocidad para la cons-
tante de sorción.

**Fuerzas de impulso, velocidades y curvas de variación de con-
centración** Ahora se analizarán los resultados de varios mecanis-
mos individuales (o los de los mecanismos generales correspondien-
tes). Para interpretar datos experimentales, cada relación dará un valor de
 N y, para predecir las curvas de variación de la concentración, es
necesario que cada relación tenga un valor de entrada de N obtenido
para la geometría de lecho y el gasto propuestos, utilizando ya sea la
figura 16-12 o una estimación basada en datos experimentales más
directos.

Las ecuaciones que siguen se refieren a las condiciones locales dentro
del equipo de contacto, como las que se pueden aplicar a las con-
centraciones promedio en las cercanías de una sola partícula de sor-
bente; en ciertos casos, se colocan aún con mayor detalle. Dichas
condiciones se aplican específicamente a la sorción monovariante y a
partículas esféricas o casi esféricas con un diámetro, en esencia, uni-
forme. (Las partículas de forma irregular se consideran como "esfé-
ricas".) Para reducir las operaciones algebraicas, las condiciones locales
se expresan como variables adimensionales, Y , X y R . Las guías para
resolver los casos de patrón constante son las siguientes:

1. Identifíquese la fuerza de impulso: del lado del fluido, del lado
de la partícula o una combinación de ambos mecanismos.

2. Utilícense los datos de equilibrio disponibles para convertir la
fuerza impulsora en una ecuación de una sola variable o en un conjunto
de números, para utilizarse en la integración numérica.

3. Complétese la integración para obtener la ecuación o los datos
numéricos de la curva de variación de la concentración.

4. Cuando sea necesario, aplíquese la integración de la figura 16-
8, para centrar la curva en $T = 1$.

En la tabla 16-7 se muestran estos pasos, realizados para tres tipos
de isotermas favorables (factor de separación constante, Freundlich y
bilineal; véase la tabla 16-5), con cuatro tipos de fuerza de impulso
(transferencia de masa del lado del fluido, difusión en la partícula, di-
fusión en el poro y cinética de la reacción; el último, para CSF exclu-
sivamente). Los primeros tres pasos corresponden a las ecuaciones
(16-64), (16-66) y (16-67), como se indica en la tabla. El paso 4 no se
ha realizado aún para el caso bilineal.

Para los cálculos numéricos gráficos, en un diagrama de Y contra X ,
con una fuerza de impulso lineal (LDF), los valores de esta última dan
una línea horizontal para una resistencia del lado del fluido y una línea
con pendiente N_f/N_p para la resistencia combinada, o una línea vertical
para la resistencia del lado de la partícula. La línea de operación $Y = X$
es la diagonal trazada entre los puntos (0,0) y (1,1).

En la interpretación de los datos experimentales surge la pregunta
de cuál de los mecanismos de transferencia de masa se debe aplicar.
Afortunadamente, los valores de N calculados por medio de las diferen-
tes formas de la ecuación (16-68) son todos cercados, en forma
comparativa, generalmente con un factor de 2. Sea cual fuere la forma
seleccionada, los valores calculados de N a partir de comportamiento
de X contra T se pueden colocar en la figura 16-12 con el empleo de
los valores aproximados de las variables físicas en unidades congruen-
tes: altura del lecho (mm), diámetro de partícula (mm), velocidad su-
perficial (mm/s) y con una difusividad del fluido (cerca de 10^{-3}
mm²/s (4×10^{-3} ft²/h) para líquidos y 1 mm²/s (4×10^{-3} h) para gases).
La posición del punto en el diagrama sugiere el mecanismo que se apli-
ca. Si el punto se encuentra en la región de difusión interna, pero no
muestra el efecto esperado del cambio en el diámetro de la partícula,
la explicación puede estar en la difusión cristalina, la cinética de reac-
ción o la canalización. Ya que los cálculos de la velocidad tienen un uso
teórico importante, es esencial utilizar la información de las veloci-
dades obtenidas experimentalmente para el diseño de los sistemas a gran
escala.

Los métodos de cálculo dados en esta subsección se basan en valores
no variantes para el coeficiente de difusión y la constante de equilibrio,
que gobiernan el mecanismo. Cuando los valores promediados no pro-
porcionan el grado de precisión deseado, se pueden agrupar varias so-
luciones de los intervalos parciales, calculada cada una con las mejores
constantes para su intervalo.

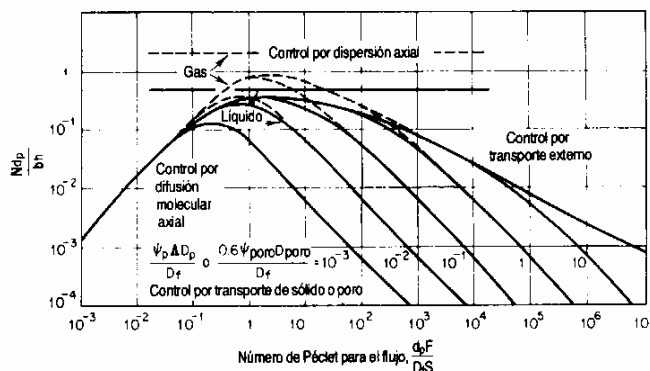


FIG. 16-12 Efectos del grupo Péclet, razón de distribución y razón de difusividad del parámetro de funcionamiento (diámetro de la partícula dividido por la altura de una unidad de transferencia).

TABLA 16-7 Ecuaciones de velocidad para los mecanismos sencillos, con integrales de patrón constante

	Resistencia	1. Lado del fluido	2. Partícula	3. Poro	4. Cinética de la reacción
Ec. (16-67)	A. κ (Ec. 16-64)	$3.6 k_f d_p \Delta = 2.62(D_p F/S)0.5/d_p^{1.5}$	$\psi_p 60 D_p / d_p^2$	$\psi_{pcc} 60 D_{pcc} / d_p^2$	$2\kappa/(1+R)$
	B. Fuerza de impulso lineal (FIL)	$X - X^*$	$Y^* - Y$	$Y^* - Y$	
	C. Igual, para R constante	$X(1-Y) - RY(1-X)$	$X(1-Y) - RY(1-X)$	Igual que para la "partícula"	$X(1-Y) - RY(1-X)$
	D. Factor de corrección para FIL, ψ	$1 + (R-1)Y$	$R + (1-R)/X$ $0.891/[1 - 0.106R^{0.5}]$	$0.775/[1 - 0.225R^{0.5}]$	
	E. Fuerza de impulso alterno (FIA)		$Y^{*2} - Y^2$ $2Y$	$Y^* - Y$ $[1 - (R-1)Y^{0.5}]$	
	F. Factor de corrección para FIA, ψ		$0.590/[1 - 0.410R^{0.5}]$	$0.548/[1 - 0.452R^{0.5}]$	
Ec. (16-68)	G. Patrón constante (NT-N) para FIL, con R constante	$\ln X - R \ln(1-X) + 1$ $1 - R$	$R \ln X - \ln(1-X) - 1$ $1 - R$	Igual que para la "partícula"	$\ln X - \ln(1-X)$ $1 - R$
	H. Igual, Freundlich ($m = 1.65 - 0.15B$)	$[\beta/(1-\beta)] \ln \{x^{1/\beta} (x - x^1)^\beta\} + 1$ $-\beta[1-\beta]^{m-1}$	$[1/(1-\beta)] \ln \{1/(1-x^1)^\beta\} -$ $(1-\beta)^m$	Igual que para la "partícula"	
	I. Igual, bilineal abajo de la unión de X; punto de unión $X = (1-b)(a-b)$	$[\ln X]a/(a-1) + \text{constante}$	$[\ln X]/(a-1) + \text{constante}$	Igual que para la "partícula"	
	J. Abajo del punto de unión X	$[-\ln(1-X)]b/(1-b) + \text{constante}$	$[-\ln(1-X)]/(1-b) + \text{constante}$	Igual que para la "partícula"	

REFERENCIAS.

- 1A. Beaton y Furnas, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1500 (1941); Hiester *et al.*, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **2**, 404 (1956).
 1BCG. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1922 (1952).
 1U, 2U. Tien y Thodos, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **6**, 364 (1960).
 2ABC, 3AB. Glueckauf y Coates, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 1315; *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540 (1955).
 2D, 3D. Hall *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 212 (1966).
 2E. Vermeulen, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1664 (1953).
 2H, 3H. Autores presentes.
 3EF. Vermeulen y Quilici, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**, 179 (1970).
 4A. Hiester y Vermeulen, *Chem. Eng. Prog.*, **48**, 505 (1952).
 4CG. Sillén y Ekedahl, *Arkiv Kemi Mineral. Geol.*, **A22**(15, 16), (1946); Bohart y Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 523 (1920).

TRANSFERENCIA DE MASA DEL LADO DEL FLUIDO

Transporte de o a partir de la entrecara de la partícula El movimiento del soluto entre la masa de la fase fluida y las superficies externas de los gránulos del sorbente está controlado evidentemente por la difusividad molecular o iónica y, al mismo tiempo, en un flujo turbulento, por la difusividad de turbulencia que regula el espesor eficaz de la capa límite.

En tal caso, la velocidad de transferencia de material para el soluto de interés se expresa por la relación clásica que comprende el potencial impulsor entre el fluido en masa y la superficie del gránulo:

$$\frac{dY}{dt} = \frac{k_f a_p}{\Lambda} (X - X^*) \quad (16-69)$$

en donde $k_f a_p$ es el coeficiente de transferencia de masa en la fase fluida, X^* es la concentración adimensional en la fase fluida, en equilibrio con la superficie exterior del sólido, y las otras variables son como se definieron con anterioridad.

En operaciones en lechos empacados se emplea la siguiente relación adaptada de Wilke y Hougen [*Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 445 (1945)]. Para evaluar el coeficiente de transferencia de masa:

$$k_f a_p = \frac{10.9 F (1 - \epsilon)}{d_p S} \left[\frac{D_f}{d_p (F/S)} \right]^{0.51} \left(\frac{D_f \rho}{\mu} \right)^{0.16} \quad (16-70)$$

en donde F/S es la velocidad superficial o gasto volumétrico del fluido F por unidad de área S de sección transversal del contactor; D_f es la

difusividad en la fase fluida; ρ es la densidad y μ la viscosidad, en unidades congruentes.

La ecuación (16-70), desarrollada para un contacto gas-sólido de flujo laminar, parece dar resultados ligeramente bajos para el contacto líquido-sólido. En este último caso, los valores numéricos se adaptan empíricamente reemplazando el término del lado derecho (grupo Schmidt) con una constante numérica. Para soluciones acuosas, siendo $\epsilon = 0.40$, la ecuación (16-70) se convierte en:

$$k_f a_p = \frac{2.62(D_f F/S)^{0.5}}{d_p^{1.5}} \quad (16-71)$$

Este resultado es equivalente al que sugirieron Hiester *et al.* [*Am. Inst. Chem. Eng.*, **2**, 404 (1956)].

Con $N_f = k_f a_p S / F$, se deduce que

$$(N_f d_p / h) = 2.62(d_p F / D_f S)^{-0.5} \quad (16-72)$$

que corresponde a la pendiente límite en la parte superior derecha a la figura 16-12.

Resultados integrados El resultado del factor de separación constante para la variación de la concentración con patrón constante aparece en la tabla 16-7, partida 1 G. La ecuación se grafica en la figura 16-13 para los perfiles con R constante; la coordenada de concentración es una escala de probabilidad en la que se expanden las escalas para una concentración cercana a cero y a uno.

Comportamiento de patrón preconstante La primera gota del fluido alimentado (en $N_f/T = 0$) que pasa a través del lecho vacío (para el cual, $Y = 0$) muestra una declinación de primer orden: $X = \exp(-N_f)$. La capa a la entrada del sorbente que en forma continua está expuesta a alimentación fresca ($X = 1$) tiene una concentración dada por

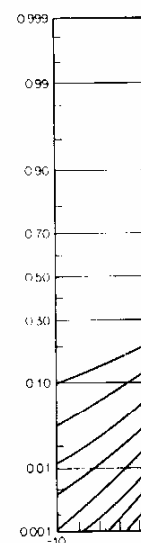


FIG. 16-13 Composición controlada por la resistencia en una escala de probabilidad.

N_f/T

En $R = 0$ y $N_f = 0$, la curva se inclina hacia adelante a su extremo superior; si no se consideran las variaciones de X y Y son iguales cuando N_f/T es hasta 0.01.

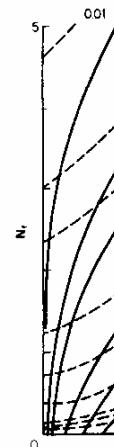


FIG. 16-14 Evolución de las condiciones límite hacia la alimentación fresca. La curva controla la resistencia del

nte

Cinética de la reacción

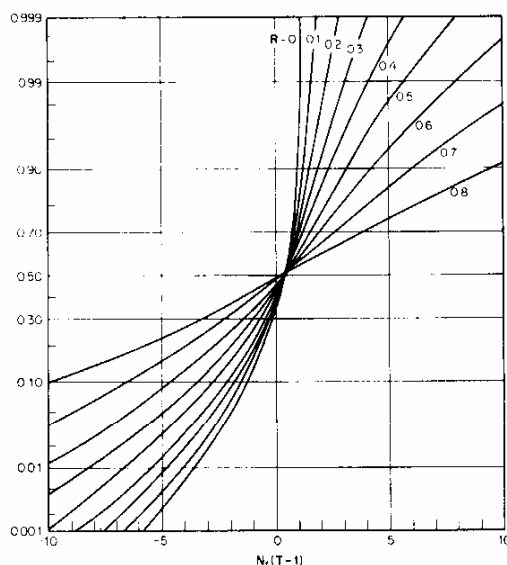
 $\bar{c}/(1+R)$ $(1-Y)-RY/(1-X)$ $X = \ln(1-X) / (1-R)$ 

FIG. 16-13 Comportamiento de la variación de concentración para la cinética controlada por la resistencia del fluido, con patrón constante; la ordenada se grafica en una escala de probabilidad.

$$N_f T = -R \ln(1-Y) + (1-R)Y \quad (16-73)$$

En $R=0$ y $N_f=0$, $N_f T = Y$ entre 0 y 1, y el punto $Y=1$ se desplaza hacia delante a su velocidad constante. Sin embargo, el patrón constante no se considera totalmente desarrollado hasta que todas las curvas de X y Y son iguales y constantes, con una precisión de 0.01. Esto ocurre cuando N_f llega a 4.6 y el valor de X en $N_f T=0$ se ha reducido hasta 0.01.

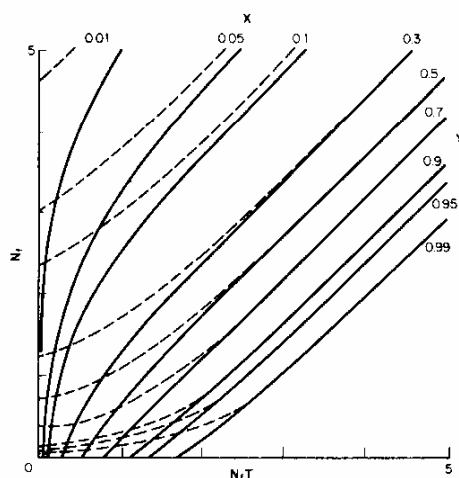


FIG. 16-14 Evolución de X (curvas punteadas) y Y (curvas continuas) de las condiciones límite hacia el patrón constante (lineal y paralelo, con $X=Y$); controla la resistencia del fluido, $R=0.2$.

Para valores de R más elevados se necesita mayor longitud de lecho, con objeto de lograr el patrón constante. El NTU límite ($=N_{lim}$) requerido para alcanzar esa condición en cualquiera de los mecanismos se puede tomar como $4.6/(1-R)^{0.2}$. La curva del patrón preconstante para X se puede estimar para que tenga la misma pendiente que la calculada mediante la ecuación (16-68), para un valor dado de R , pero con la escala $N(T-1)$ multiplicada por un "factor de la escala" de $(N/N_{lim})^{-0.32}$. El resultado del cálculo numérico para el método del patrón constante en $R=0.2$, graficado en el plano de N contra NT aparece en la figura 16-14.

DIFUSIÓN EN LA PARTÍCULA

Comparación entre la difusión en la partícula y en el poro Deben distinguirse dos tipos de modalidades de transporte entre las partículas debido a sus magnitudes y mecanismos; consecuentes, y formas de rompimiento sustancialmente diferentes. Una modalidad, la difusión en el "poro", ocurre dentro de la fase fluida, en el interior de la partícula, en el caso de una estructura heterogénea de la partícula que engloba los espacios del poro a los que el fluido externo puede entrar. Por ello, el espacio del poro tiene una razón de separación sólido-fluido que es casi la misma a la que existe entre toda la partícula y el fluido externo. En estos casos, parece como si la difusión en el poro ocurriera antes del cambio de fase y la difusión en la partícula tuviera lugar después. De hecho, una molécula de soluto transportada básicamente por difusión en el poro puede unirse al sorbente y desunirse muchas veces a lo largo de su trayectoria; el punto es que la difusión en el poro ocurre cuando la molécula está desunida.

Cinco casos de difusión en la "partícula" muestran su naturaleza:

1. El movimiento de las moléculas móviles de soluto adsorbido a lo largo de las superficies de los poros, sin desunirse
2. El transporte en un estado disuelto en forma homogénea, como, por ejemplo, una molécula neutra dentro de un gel sorbente o un fluido que llena el poro y es inmisible con el fluido externo
3. En forma similar, el transporte de iones en los geles resinosos de un intercambiador de iones
4. El avance de una molécula de soluto de una "jaula" a otra, en un aluminosilicato zeolítico
5. En la lixiviación de los materiales de la planta, el transporte dentro de celdas y a través de las paredes de las celdas, pero no en el transporte a través de los espacios que existen entre celdas

Por lo general, la difusividad en la fase de la partícula es menor que en los poros; sin embargo, la concentración en la partícula suele ser mucho mayor; de forma tal que no es totalmente seguro que el control lo ejerza el transporte de la partícula. Si las dos modalidades ocurren en paralelo, la más rápida prevalece; en serie prevalece la más lenta. Casos intermedios más complicados pueden dar lugar a curvas de variación de la concentración con medias alturas prematuras y colas más largas de lo normal, para una pendiente de media altura dada. Se puede deducir que la difusión de la partícula es el paso de control si la difusividad aparente es mucho mayor, o mucho menor que la velocidad estimada para la difusión en el poro.

Con frecuencia, las zeolitas de malla molecular son un caso complicado. Los gránulos, con diámetros que varían desde milímetros hasta centímetros están compuestos por lo general de cristallitos de diámetro micrométrico, que se mantienen juntos por medio de un agente de unión, enlazados a los macroporos. La difusividad del cristallito para los gases sorbidos puede variar desde 10^{-5} hasta 10^{-10} mm^2/s (4×10^{-7} a 4×10^{-12} ft^2/h); con microcristalitos de $1 \mu\text{m}$ de diámetro, la constante de tiempo (recíproco de κ) para el transporte de los cristallitos (tabla 16-7, partida 24) varía desde 0.0015 hasta 150 s. Para la difusión en el poro con un valor de A del orden de 50, la constante de tiempo puede ser 2.5 s. La velocidad de transporte del cristallito se ve afectada por los cambios en el diámetro del cristallito, pero no por el diámetro general de la partícula.

Difusividad Los datos numéricos son escasos y dispersos; por consiguiente, se deben utilizar los experimentos y la interpretación realizada localmente. La variabilidad de la difusividad con respecto a la composición en un sistema determinado ya se mencionó con anterioridad.

En las resinas de intercambio iónico, como regla cualitativa, la movilidad de los iones comparada con la del agua es 1:10 para iones monovalentes; 1:100 para iones divalentes y 1:1000 para iones trivalentes, lo que demuestra que las resinas actúan en forma semejante a una fase líquida. Sin embargo, la regla se simplifica en exceso ya que se encuentra una gran variación entre las especies homovalentes y con diferentes enlaces transversales. En la tabla 16-8 se muestran las difusividades características en la fase de la partícula en las resinas catiónicas y aniónicas. Para mezclas de iones diferentes (el caso usual) las difusividades serán intermedias.

Integración de las ecuaciones de velocidad Con simetría esférica, la ecuación de transporte para la difusión de la partícula es de la forma

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial Y}{\partial r} \right) \quad (16-74)$$

Hall *et al.* (véase "Referencias Generales") han realizado los cálculos numéricos para evaluar la ecuación (16-74) en el caso del patrón constante, para una familia de perfiles con R constante. La integración se realizó entre $X = 0.01$ y $X = 0.99$ y se extrapoló gráficamente a 0.001 y 0.999, como se muestra en la figura 16-15. Los cálculos hechos para cubiertas concéntricas se iniciaron al establecer X (en 0.01) y Y en equilibrio con dichas cubiertas en la superficie. Se desarrolló una distribución inicial en la partícula para hacer el promedio de volumen Y igual al exterior X . La ecuación (16-74) en forma de diferencia finita se aplicó posteriormente a un intervalo de tiempo estimado para incrementar el valor de Y en aproximadamente 0.005, y se determinó el incremento real para este tiempo. Para cada uno de los pasos siguientes, X se fijó al nuevo valor de Y , aumentado en la mitad del incremento de Y durante el paso precedente y la superficie externa Y se reestableció en forma correspondiente. Una vez terminadas, las curvas se centraron, cada una, por medio de la ecuación (16-47). Por consiguiente, sólo se necesitaron la ecuación (16-74) y los balances de materia.

El resultado de la fuerza impulsora lineal (tabla 16-7, partida 2G) sólo se desvía en forma significativa cerca de $R = 0$. La diferencia se

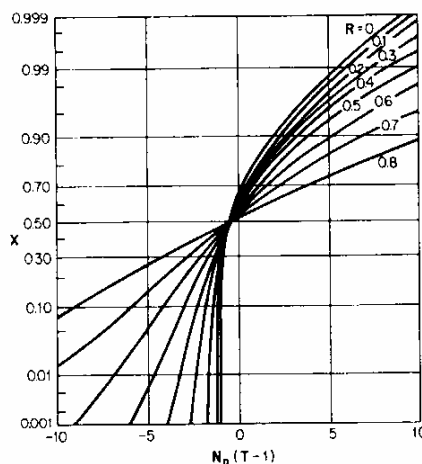


FIG. 16-15 Comportamiento de la variación de concentración para la cinética de difusión en la partícula con patrón constante; ordenada en la escala de probabilidad.

puede observar gráficamente al invertir la figura 16-13 y compararla con la figura 16-15. Las partidas 1G y 2G tienen la misma forma algebraica ($N_p T - N_p$), son de signo opuesto y reemplazan a X por $(1 - X)$. Con la fuerza lineal de impulso, las condiciones límite son: en $N_p T = 0$, $Y = 1 - \exp(-N_p T)$; y a lo largo del frente del fluido ($N_p T = 0$):

$$N_p = -R \ln X + (1 - R)(1 - X) \quad (16-75)$$

Un resultado analítico más exacto puede obtenerse al utilizar la fuerza cuadrática de impulso (tabla 16-7, partida 2E). Para un equilibrio irreversible, con una constante numérica de 0.61 en lugar de 1.0, se obtiene una solución casi equivalente a la exacta, calculada por Wicke [Kolloid Z., 167, 289 (1939)], basada en la ecuación (16-74):

$$X = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left\{ -n^2 \left[\frac{\pi^2}{15} N_p (T - 1) + 0.64 \right] \right\} \quad (16-76)$$

TABLA 16-8 Velocidades de autodifusión en los intercambiadores iónicos a base de poliestireno*

Temperatura % de enlaces cruzados	0.3°C					25.0°C				
	4	6	8	12	16	4	6	8	12	16*
Intercambiador catiónico (sulfonato): Dowex 50										
Na ⁺	6.7		3.4	1.15	0.66	14.1		9.44		2.40
Cs ⁺			6.6		1.11			13.7		3.10
Ag ⁺			2.62		1.00			6.42		2.75
Zn ²⁺			0.21		0.03			0.63	0.29	0.14
La ³⁺	0.30		0.03		0.002	0.69		0.092		0.005
Intercambiador aniónico (dimetil hidroxietil bencil amonio): Dowex 2										
Cl ⁻		1.25					3.54			
Br ⁻	(1.8)	1.50	0.63		0.06	(4.3)	3.87	2.04		0.26
I ⁻		0.35					1.33			
BrO ₃ ⁻		1.76					4.55			
WO ₄ ²⁻		0.60					1.80			
PO ₄ ³⁻		0.16					0.57			

* Boyd y Soldano, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6091, 6099 (1953). Para convertir milímetros cuadrados por segundo en pies cuadrados por hora, multiplíquese por 2.875×10^{-2} ; °F = 9/5 °C + 32.

Esta ecuación se obtiene de equilibrio lineal, a par

DIFUSIÓN EN EL

Cuando el transporte de fluido dentro de la partícula llega a los sitios dados por una relación

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{1}{\tau}$$

en donde la concentración con el sólido adyacente al soluto sostenido por el radio interno r_i ; además, ser igual que C_0 para la retracción si C_0 sufre cambios.

Para la difusión de bajas presiones, la trayectoria que el diámetro del poro. Para considerar este como lo resumió Satterly, M.I.T., Cambridge se puede expresar con

$$D_{poro} =$$

si el fluido del poro es caso, χ es la porosidad promedio, $\bar{r}$ es la tortuosidad constante del gas R_g , M deben expresarse en

Los casos resueltos para valores de Δ gran retenida en los poros sorbida por el sólido, mente por el fluido de de difusión en el poro en la partícula (véase ximación analítica a 3EF.

Una solución numéricamente para la difusión "Referencias Generales de difusión en el poro fluido y el sólido, so vamente más lenta a de R), porque el sól más rápida a valores a los sitios que aún n Equilibrio irrever aplica el modelo de tario de soluto es

donde r_i es el radio d zado el soluto de ent

$$N_{poro}(T - 1) + co + r_p/r_i \sqrt{\zeta}$$

Al convertirla en un

$$X = 0.5398[N_{poro}(T$$

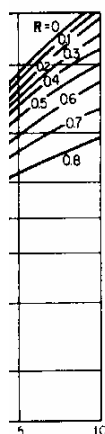


Figura 16-13: Gráfico de la cinética de difusión en la escala de probabilidad.

16-13 y compararla a la misma forma algebraica a X por $(1 - X)$. Límite son: en $N_p = 0$, $X = 0$; en $N_p(T-1) = 1$, $X = 1$.

$$X = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{N_p(T-1)}{\sqrt{2}} \right) \right] \quad (16-75)$$

Para utilizar la función erf en lugar de 1.0, se calcula por Wicke (16-74):

$$\operatorname{erf} z = 1 - \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-t^2}}{t^2 + z^2} dt \quad (16-76)$$

Donde

16*

2.40

3.10

2.75

0.14

0.005

0.26

radios por

Esta ecuación se obtuvo inicialmente para una toma intermitente con equilibrio lineal, a partir de un depósito infinito.

DIFUSIÓN EN EL PORO

Cuando el transporte de la fase fluida a través de una red de poros llenos de fluido dentro de las partículas proporciona un acceso para que el soluto llegue a los sitios de adsorción, la **velocidad de difusión** está dada por una relación análoga a la ecuación (16-74):

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = \frac{D_{\text{poro}}(1 - \epsilon)}{A'} \left(\frac{\partial^2 X^*}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X^*}{\partial r} \right) \quad (16-77)$$

en donde la concentración de poro X^* se determina por el equilibrio con el sólido adyacente; Y representa la concentración de "punto" del soluto sostenido por el sólido y en el fluido del poro contiguo, con un radio interno r ; además, $A' = AC_0/(C_0)_{\text{poro}}$, en donde $(C_0)_{\text{poro}}$ tiende a ser igual que C_0 para la solución del exterior, aunque puede tener cierto retraso si C_0 sufre cambios cíclicos.

Para la difusión de la fase gaseosa en el poro, en poros pequeños o a bajas presiones, la trayectoria libre media molecular puede ser mayor que el diámetro del poro, lo que da lugar a la **difusión de Knudsen**. Para considerar este posible efecto junto con la difusión molecular, como lo resumió Satterfield (*Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, M.I.T., Cambridge, Mass., 1970, p. 43), la difusividad en el poro se puede expresar como

$$D_{\text{poro}} = \frac{\chi}{\tau} \left[\frac{3}{4\tau} \left(\frac{\pi M}{2R\theta} \right)^{1/2} + \frac{1}{D_f} \right]^{-1} \quad (16-78)$$

si el fluido del poro es un gas. Para un líquido $D_{\text{poro}} = D_f \chi / \tau$. En este caso, χ es la porosidad interna de las partículas; τ es el radio de poro promedio, τ es la tortuosidad (que, por lo general, está entre 2 y 6). La constante del gas R , la temperatura absoluta T , y el peso molecular M deben expresarse en unidades congruentes.

Los casos resueltos hasta la fecha en forma numérica o analítica, son para valores de A grandes; es decir, se supone que la cantidad de soluto retenida en los poros es pequeña en comparación con la cantidad adsorbida por el sólido, incluso cuando el soluto se transporta exclusivamente por el fluido del poro. Como una aproximación, los problemas de difusión en el poro se pueden resolver por los métodos de difusión en la partícula (véase la tabla 16-7, partidas 3 GHL). Una mejor aproximación analítica a los resultados numéricos está dada por la partida 3EF.

Una solución numérica para la constante R , análoga a la dada previamente para la difusión de la partícula, la informan Hall *et al.* (véase "Referencias Generales") y se muestra en la figura 16-16. Las curvas de difusión en el poro, combinadas con los efectos producidos por el fluido y el sólido, son más simétricas. La difusión en el poro es relativamente más lenta a valores bajos de X (en especial, con un valor bajo de R), porque el sólido encierra al soluto e impide su movimiento, y más rápida a valores elevados de X porque el fluido mantiene el acceso a los sitios que aún no se llenan.

Equilibrio irreversible Para $R = 0$, en el método de Acrivos se aplica el modelo de un núcleo que se encoje. En este modelo, el inventario de soluto es

$$Y = X = (r_p^3 - r_i^3)/r_p^3 \quad (16-79)$$

donde r_i es el radio de la cubierta interior esférica, hasta la que ha avanzado el soluto de entrada. La ecuación exacta es:

$$N_{\text{poro}}(T-1) + \text{const} = (1/\sqrt{3}) \left[\arctan \left(\frac{2r_i}{r_p} \right) + \frac{r_i}{r_p} \right] - 0.5 \ln \left[1 + \left(\frac{r_i}{r_p} \right)^2 \right] \quad (16-80)$$

Al convertirla en un resultado explícito para X se transforma en

$$X = 0.5398 [N_{\text{poro}}(T-1) + 1.235] - 0.07285 [N_{\text{poro}}(T-1) + 1.235]^2 \quad (16-81)$$

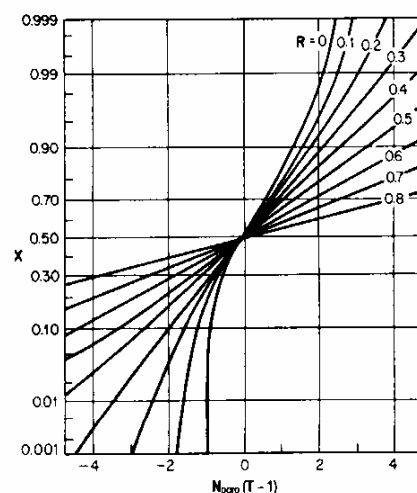


Fig. 16-16 Comportamiento de la variación de concentración para la cinética de difusión en el poro con patrón constante; ordenada en la escala de probabilidad.

La curva X parte del origen en $T = -1.235/N_{\text{poro}}$ y llega a la unidad en forma tangencial en $T = +2.470/N_{\text{poro}}$.

Ejemplo 3 Se utiliza un lecho adsorbente completamente regenerado en el que $S = 0.093 \text{ m}^3/(1.0 \text{ ft}^3)$ y $h = 6.1 \text{ m}$ (20 ft) para separar los vapores de acetona que están inicialmente presentes a 1.0 % mol en una corriente de aire a 333 K (60°C) y 1.01 bars (1.00 atm), que se desplaza a 56.0 L/s (120 ft³/min). Basándose en este nivel de alimentación, $r (= R) = 0.5$ y $A (= \Lambda) = 6000$. La concentración máxima de descarga permisible es de 0.030 % mol. Las partículas adsorbentes son casi esféricas, con un diámetro eficaz de $d_p = 3.6 \text{ mm}$ (0.14 in). Las difusividades son 1.0 mm²/s para la fase fluida y 0.22 mm²/s para la estructura de poro de la partícula.

1. Estimación de N_p . La abscisa de la figura 16-12, evaluados todos los términos en unidades milimétricas, es

$$\frac{d_p F}{D_p S} = \frac{3.6 \times 56.0 \times 10^6}{1.0 \times 9.3 \times 10^4} = 2170$$

Para $R = 0.5$, $\psi_{\text{poro}} = 0.922$, a partir de la partida 3D, tabla 16-7. El contorno $\psi_{\text{poro}} D_{\text{poro}}/D_f$ es entonces, 0.20, y N_{dp}/b en la figura 16-12 es 0.0075. Puesto que b tiene un valor bajo, b_p es casi la unidad (véase la Fig. 16-17). Por consiguiente,

$$N_{dp} = 0.0075 h/d_p = 0.0075 \times 20 \times 12/0.14 = 12.8$$

Este valor se aplica para la fuerza impulsora $(Y^* - Y)$. Para el método de integración de la partícula, $N_{dp} = 12.8/0.922 = 13.9$.

2. Resuélvase el tiempo y el volumen en $T = 1$. $V_{\text{cont}} = A v = 120 \text{ 000 ft}^3$; $t = \hat{t} = 120 \text{ 000}/120 = 1000 \text{ min}$ o 16.7 h.

3. Resuélvase los valores T , t y V de variación de concentración, mediante la partida 3G, tabla 16-7. Los cálculos de patrón constante se ilustrarán aquí, aunque no son estrictamente válidos para valores inferiores a $N_p = 25$ cuando $R = 0.5$. Si no se ha alcanzado el patrón constante, el valor de T previsto para la variación de concentración será mayor que el valor real.

$$\begin{aligned} 12.8(T-1) &= \ln 0.03 - 2 \ln 0.97 - 2.00 \\ &= -3.51 + 0.06 - 2.00 = -5.45 \\ T_{0.03} &= 0.574 \quad t = 574 \text{ min} \quad V = 68 \text{ 900 ft}^3 \end{aligned}$$

4. Despejense los valores de T , t y V de variación de la concentración, según la figura 16-16.

$$13.9(T-1) = 5.07 \quad T_{0.03} = 0.635 \quad t = 635 \text{ min} \quad V = 76 \text{ 000 ft}^3$$

(En principio, estos valores son más exactos; pero en la práctica, las gráficas no se pueden leer con la cantidad de dígitos aquí presentada y el valor requerido se obtuvo en una tabla incluida en el artículo de Hall.)

MODELO DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN; RESISTENCIAS COMBINADAS

Análisis de la cinética de reacción La reacción de sorción o intercambio propiamente dicha que ocurre en la superficie de los poros, o en otras clases de interfase sólido-fluido, es casi siempre extremadamente rápida. No obstante, en el caso de la quimisorción en catalizadores porosos, el paso de reacción es el que determina la velocidad [cotejese con Masamune y Smith, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 10, 246 (1964); 11, 41 (1965)]. En otras situaciones, cuando los pasos de difusión regulan la velocidad, quizá sea conveniente seguir describiendo un sistema por medio de su comportamiento cinético *aparente* de segundo orden, ya que esto proporciona por lo común una aproximación aceptable a una forma exacta más compleja. (Compárense las partidas 1C, 2C y 4C en la tabla 16-7.)

Para la adsorción de un solo componente que obedece a una isoterma de Langmuir, la velocidad (siendo κ' la constante de velocidad para la reacción de adsorción) es:

$$\frac{dq}{dt} = \kappa' \left[c(Q - q) - \frac{1}{K_L} q \right] \quad (16-82)$$

A partir de la ecuación (16-15) y el equilibrio de Langmuir (tabla 16-5), $Q = q_{\text{ref}}/(1-r)$. Esto, con $K_L c_{\text{ref}} = (1-r)/r$, y $\kappa = \kappa' c_{\text{ref}}/(1-r) = \kappa'/(K_L r)$, da

$$dy/dt = \kappa[x(1-y) - ry(1-x)] \quad (16-83)$$

En el caso de un **intercambio iónico** entre dos especies iónicas de la misma valencia, o para la **adsorción de intercambio**, la relación de la cinética de la reacción es

$$dq/dt = \kappa'[c(Q - q) - r q(C_0 - c)] \quad (16-84)$$

siendo $\kappa = \kappa' C_0$, esta relación se reduce también a la ecuación (16-83).

Para las transiciones de intervalo parcial, la ecuación (16-83) se puede expresar al reemplazar x , y y r por X , Y y R , como se muestra en la tabla 16-7, partida 4C. La forma integral con patrón constante se da en la partida 4G. La ecuación de velocidad se demuestra mejor al suponer el resultado y proceder a la inversa. Por lo tanto, el coeficiente es

$$\kappa_{\text{m.t.}} = \frac{\kappa r}{r + (1-r)X'} \quad (16-85)$$

como lo demuestran Vermeulen y Hiester [*J. Chem. Phys.*, 22, 96 (1954)].

Cuando esta relación se desarrolla a partir de expresiones de transferencia de masa con una fuerza impulsora lineal, como se mencionó antes, κ para la difusión del lado de la partícula es

$$\kappa_{\text{m.t.}} = \frac{\psi_p k_p a_p}{R + (1-R)X} \quad (16-86)$$

y para la difusión del lado del fluido es

$$\kappa_{\text{m.t.}} = \frac{k_f a_p}{A[1 + (R-1)Y]} \quad (16-87)$$

En cada caso se obtiene un valor promedio para el denominador, determinando X o Y en una condición intermedia (por ejemplo, 0.5, donde ambos denominadores se convierten en $(1+R)/2$.)

Resistencias combinadas

Lado de la partícula. Cuando la fase de la partícula y la difusión de poro operan en paralelo, la *velocidad* eficaz es la suma de estas dos velocidades. Cuando el coeficiente combinado del lado de la partícula $k_{C,p}$ sustituye a k_p en la relación de la fuerza impulsora lineal (tabla 16-7, partida 2B), $k_{C,p}$ se expresa mediante

$$k_{C,p} = k_p + \frac{\psi_p a_p}{\psi_p A} k_{\text{poro}} \quad (16-88)$$

Si la difusión en la fase de la partícula es la que predomina y parece factible obtener una mayor exactitud utilizando la fuerza impulsora cuadrática, $k_{C,p}$ como se acaba de expresar, puede sustituir también a k_p en la partida 2E de la tabla 16-7. Si lo que predomina es la difusión de poro, con lo que se indica el uso de la partida 3B o partida 3E, con el coeficiente ajustado $k_{C,\text{poro}}$, este último estará dado por

$$k_{C,\text{poro}} = k_{\text{poro}} + \frac{\psi_p A}{\psi_p a_p} k_p \quad (16-89)$$

En $R = 1$, la razón de los valores de ψ se convierte en la unidad.

En una partícula bimodal, en donde los cristallitos de tamaño uniforme se dispersan dentro de una matriz permeable, la velocidad estará dada por una combinación en serie de la difusión de poro y la intracristalina. En este caso, la *resistencia* eficaz es aproximadamente, la suma de estos dos valores:

$$\frac{b_p}{k_{C,p}} = \frac{\psi_p A}{\psi_{\text{poro}} k_{\text{poro}}} + \frac{1}{(k_p)_{\text{cristalito}}} \quad (16-90)$$

en donde b_p se define subsecuentemente.

Lado del fluido. La transferencia externa de masa y la dispersión axial operan en serie. Sin embargo, la dispersión axial tiene un efecto matemático análogo en cierta forma al de la difusión en la partícula; no se suma linealmente a ninguna otra resistencia, salvo en $R = 1$. Las soluciones para este caso se analizan en "Dispersión axial y canalización". Cuando se necesita un valor específico de la resistencia combinada del lado del fluido, la pendiente a media altura se puede determinar con base en el tratamiento ahí disponible, que se utilizó para calcular la resistencia equivalente en la capa límite.

Los valores combinados de los NTU se pueden calcular ($N_{C,p}$, $N_{C,\text{poro}}$, N_C) en forma proporcional a los valores combinados de las k de donde se deduce que la difusión en la partícula incluye la difusión en el poro.

Resistencias generales Con una isoterma casi lineal ($0.7 < R < 1.5$) las soluciones para todos los mecanismos son casi idénticas. La suma directa de las dos resistencias combinadas $k_{C,p}^{-1}$ y $(A k_{C,p})^{-1}$ (junto con la resistencia de la reacción $a_p/x \kappa$, si es apreciable) da por resultado el recíproco del coeficiente global de transferencia de masa o el coeficiente de la velocidad de reacción. Con una isoterma altamente favorable ($R \rightarrow 0$), la velocidad en cada punto está controlada por la resistencia local más elevada y no hay ninguna suma. Para un equilibrio favorable intermedio, en el intervalo de patrón constante, se dispone de varios métodos:

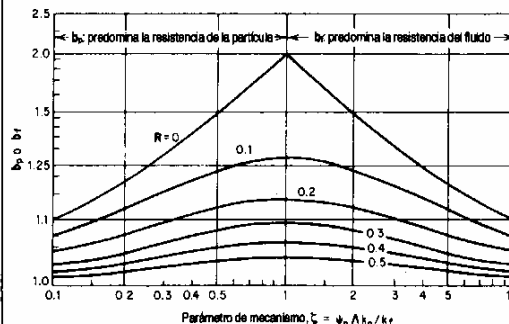


FIG. 16-17 Factor de corrección para sumar resistencias de transferencia de masa en relación con la velocidad general eficaz en la fase de la partícula o la fase del fluido, como función del parámetro de mecanismo. Cada curva corresponde tanto a b_f como a b_p en su intervalo completo.

1. Construcción en la absorción de g resistencias del lado

2. Soluciones en la fase d teriormente como u

3. Soluciones a que divide la resiste Este es un método a ecuación global de minante o con los m

La región del equ go, existen motivos luación dada por el encontrado para el r

Los términos de análisis de las conc están mutuamente como una función d

ζ =

en donde el subíndi aplica normalment ζ → 0, y la resistenc me $X_f \rightarrow X^*$, ζ → ∞ la acción.

Los valores de b bíndice 0 indicando

$$\frac{A}{k_C a_p}$$

Se observa que b es resistencias muestra

En las zonas de dos en la figura 16-12, n debe reemplazarse menor que 0.6 o m (partida 4A), $\kappa_{\text{m.t.}}$ re ferencia de masa al κ_R , el coeficiente v coeficiente cinético

$\kappa_0 =$

Para ζ entre 0.5 y 2 tica de reacción es i ta de patrón constar mo simple de trans lineal obtenido par que la solución de j

$$F \left(\frac{\partial X}{\partial V} \right)_0 =$$

Por lo tanto, con Y

Para el **equilibrio** mente dominada p $A k_{C,p}(Y^* - Y)$ cuan tícula. Al iniciarse de lado del fluido, dad y, en consecue una velocidad redu un mecanismo a ob

(16-88)

predomina y parece
la fuerza impulsora
le sustituir también a
domina es la difusión
B o partida 3E, con el
do por

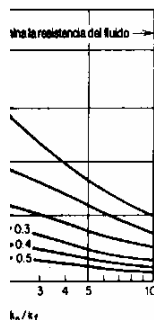
(16-89)

erte en la unidad.
tos de tamaño unifor-
la velocidad estará
de poro y la intracris-
linadamente, la suma

(16-90)

masa y la dispersión
axial tiene un efecto
ión en la partícula; no
salvo en $R = 1$. Las
sión axial y canaliza-
la resistencia combi-
nada se puede determi-
que se utilizó para
ite.

calcular (N_{Cp} , N_{Cpo} ,
dos de las k de donde
a difusión en el poro.
lineal ($0.7 < R < 1.5$)
si idénticas. La suma
 k_{Cp}^{-1} (junto con la
da por resultado el
de masa o el coefi-
ciente altamente favo-
rable controlada por la resis-
ta. Para un equilibrio
constante, se dispone



cias de transferencia de
de la partícula o la fase
Cada curva corresponde

1. Construcción gráfica de un diagrama de Y contra X , al igual que en la absorción de gas, para seguir el cambio en el efecto relativo de las resistencias del lado del fluido y de la partícula.

2. Soluciones numéricas muy parecidas a las descritas para la resistencia en la fase de la partícula. (La obra de Fleck *et al.*, se cita posteriormente como un ejemplo.)

3. Soluciones aditivas con un factor de corrección b entre 1 y 2, que divide la resistencia sumada o multiplica el valor de k o del NTU. Este es un método aproximado pero rápido, que debe utilizarse con la ecuación global de velocidad correspondiente a la resistencia predominante o con los métodos de la cinética de reacción.

La región del equilibrio desfavorable no se ha graficado; sin embargo, existen motivos tanto teóricos como prácticos para adoptar la evaluación dada por el caso inverso, es decir, el término de corrección encontrado para el recíproco (es decir, favorable) de R .

Los términos de corrección (valores de b) se derivan a partir del análisis de las concentraciones de entrecara X_I y Y_I (que se supone están mutuamente equilibradas) y están trazadas en la figura 16-17 como una función de un parámetro de mecanismo ζ :

$$\zeta = \frac{X - X_I}{Y_I - Y} = \frac{\psi_p \Delta k_{Cp}}{k_{Cf}} = \frac{N_{Cp}}{N_{Cf}} \quad (16-91)$$

en donde el subíndice f especifica la concentración de entrecara y se aplica normalmente al equilibrio entre Y_I y X_I . Conforme $X_I \rightarrow X$, $\zeta \rightarrow 0$, y la resistencia del lado de la partícula ejerce el control; conforme $X_I \rightarrow X^*$, $\zeta \rightarrow \infty$, y la resistencia del lado del fluido es la que regula la acción.

Los valores de b se definen por las siguientes relaciones, con el subíndice O indicando coeficientes globales:

$$\frac{A}{k_{Cf} a_p} + \frac{1}{\psi_p k_{Cp} a_p} = \frac{A b_f}{k_{Cf} a_p} \quad (16-92)$$

$$= \frac{b_p}{\psi_p k_{Cp} a_p} = \frac{1}{\kappa_{m,t}}$$

Se observa que b es una corrección de la fuerza de impulso; la suma de resistencias mostrada aquí se basa en las fuerzas lineales de impulso. En las zonas de dos resistencias, la parte uniforme de los valores de N , en la figura 16-12, no incluye una tolerancia para b , y, en consecuencia, debe reemplazarse por la suma calculada de las resistencias, si R es menor que 0.6 o mayor que 1.7. En la ecuación (16-92) y la tabla 16-7 (partida 4A), $\kappa_{m,t}$ representa la contribución de los efectos de la transferencia de masa al coeficiente global de la cinética de reacción κ_0 . Si κ_0 , el coeficiente verdadero de la cinética química, no es infinito, el coeficiente cinético global es

$$\kappa_0 = \{2\kappa_{m,t}/(1 + R)\}^{-1} + \kappa_R^{-1} \quad (16-93)$$

Para ζ entre 0.5 y 2.0 en todos los valores de R , el modelo de la cinética de reacción es probablemente el más cercano a una solución exacta de patrón constante. Para R entre 0.6 y 1.7, incluso para un mecanismo simple de transferencia de masa, el tratamiento de equilibrio no lineal obtenido para el modelo cinético es probablemente más preciso que la solución de patrón constante para el mecanismo exacto o la solución de patrón proporcional. Al suponer equilibrio en la entrecara se

$$F \left(\frac{\partial X}{\partial V} \right) = \psi_p \Delta k_{Cp} a_p (Y_I - Y) = k_{Cf} a_p (X - X_I) \quad (16-94)$$

Por lo tanto, con $Y = X$ y con $\zeta = N_{Cp}/N_{Cf}$,

$$\zeta(Y_I - X) = (X - X_I) \quad (16-95)$$

Para el equilibrio irreversible ($R = 0$ o ∞), la velocidad está totalmente dominada por el más pequeño de los dos términos $k_{Cf}(X - X^*)$ o $\Delta k_{Cp}(Y^* - Y)$ cuando existe transporte externo con difusión en la partícula. Al iniciarse el proceso de sorción predomina el comportamiento de lado del fluido, pero dicho comportamiento incrementa la velocidad y, en consecuencia, el comportamiento del lado de la partícula, con una velocidad reducida predomina al final del proceso. El cambio de un mecanismo a otro ocurre en el punto donde las dos velocidades son

iguales [Vermeulen, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1664 (1953)]. El valor de T en el punto de unión es $T = 1 + [(N_f - N_i)/N_p N_f]$.

Para el equilibrio irreversible, con transporte externo combinado con difusión en el poro, el resultado es una combinación de la partida 1G, en la Tabla 16-7 y la ecuación (16-81) obtenida por Eagleton (Hall *et al.*, *loc. cit.*):

$$N_{poro}(T - 1) = \frac{N_{poro}}{N_f} (\ln X + 1) + 2.470 - 3.705(1 - X)^{1/2} \quad (16-96)$$

Para el equilibrio favorable ($0 < R < 0.8$), las soluciones numéricas, basadas en los perfiles exactos entre partículas, para una difusión en la partícula o en el poro combinada con transporte externo, fueron informadas por Fleck, Kirwin y Hall, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 95 (1973). Para una isoterma bilineal, el punto de unión ocurre en $X_I = (1 - b)/(a - b)$; $Y_I = a(1 - b)/(a - b)$. Abajo de este punto, $Y_I = aX_I$. Con base en esto y en la ecuación (16-95), $X_I = X(1 + \zeta)/(1 + \zeta a)$; por consiguiente,

$$X_{unión} = \frac{1 + \zeta a}{1 + \zeta} \left(\frac{1 - b}{a - b} \right) \quad (16-97)$$

La solución abajo del punto de unión tiene la forma de la partida 1J, en la tabla 16-7; pero se reemplaza a por $(1 + \zeta a)/\zeta$. Arriba del punto de unión, la solución tiene la forma de la partida 1J, en donde b se reemplaza por $(1 + \zeta b)/\zeta$.

El NTU global (ya sea para N_{of} o N_{op} , dependiendo de la velocidad de control) o el NRU global (N_R para las resistencias combinadas o con valores de R superiores a 0.5) se define en forma análoga a los NTU individuales y se obtiene

$$N_{of} = k_{Cf} a_p \frac{v}{F} = k_{Cf} a_p \frac{hS}{F} \quad (16-98)$$

$$N_{op} = \psi_p \Delta k_{Cp} a_p \frac{v}{F} \quad (16-99)$$

$$N_R = \kappa_0 A \frac{v}{F} \quad (16-100)$$

Los valores definidos de N están relacionados por los valores de b :

$$N_R = \frac{N_{op}}{b_p} = \frac{N_{of}}{b_f} \quad (16-101)$$

Por consiguiente, el cociente N/b sin subíndice se utilizará para designar las tres razones. La suma general de las resistencias debidas a la transferencia de masa, utilizando los valores de b , se puede analizar con respecto a cualquiera de ellas, por ejemplo, b_p . Con base en la ecuación (16-92),

$$\frac{b_p}{k_{Cp} a_p} = \frac{1}{k_{Cf} a_p} (1 + \zeta) \quad (16-102)$$

En el caso especial en que el comportamiento de la variación de concentración está controlado exclusivamente por la difusión en la fase de la partícula y el transporte externo, las ecuaciones (16-102) y (16-92) dan

$$\frac{b_p}{k_{Cp} a_p} = \frac{d_p^2}{60D_p} \left[1 + 22.9\psi_p \Delta \frac{D_p}{D_f} \left(\frac{D_f}{d_p F/S} \right)^{1/2} \right] \quad (16-103)$$

Hiester, Radding *et al.*, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **2**, 404 (1956) han graficado los datos experimentales que apoyan esta correlación.

DISPERSIÓN AXIAL Y CANALIZACIÓN

La "dispersión axial" como se utiliza aquí se refiere básicamente a la distribución de velocidad y al mezclado de los espacios vacíos, en la escala de una sola partícula o un solo espacio vacío entre partículas e incluye la difusión axial molecular a través de los espacios vacíos.

Estos efectos considerablemente predecibles se muestran en la parte superior y a la izquierda de la figura 16-12. La difusión axial en

la parte superior, se caracteriza por una longitud de mezclado de medio diámetro de partícula para los gases y dos diámetros de partícula para la mayor parte de los líquidos, como se explica posteriormente. Desde el punto de vista empírico, este fenómeno se describe por medio de una conductancia aparente k_d :

$$k_d a_p = F/SL \quad (16-104)$$

donde L es la "longitud de mezclado" axial, dada a su vez por

$$L = \frac{d_p}{P_d} + \frac{D_f}{2(F/S)} \quad (16-105)$$

donde el número de empaque de Péclet para la dispersión axial P_d es $d_p F/(SE_0)$, y E_0 representa el coeficiente superficial de dispersión axial. P_d es aproximadamente igual a 0.5, para líquidos con el comportamiento de flujo laminar (cuando $d_p \rho F/\mu$, el número de Reynolds, basado en la velocidad superficial y el diámetro de partícula es menor a 20), 2.0 para líquidos con flujo turbulento (número de Reynolds mayor a 200) y 2.0 para gases en cualquier régimen de flujo [McHenry y Wilhelm, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 3, 83 (1957); Ebach y White, *ibid.*, 4, 161 (1958); Carberry y Bretton, *ibid.*, 4, 367 (1958); Miller y King, *ibid.*, 12, 767 (1966); y Hennico, Jacques y Vermeulen, U.S. AEC Rep. UCRL-10696, 1963].

Ya que los efectos de difusión similar a la axial proporcionan un término complementario en el balance diferencial de materia, el punto de partida de la dispersión axial con patrón constante es la condición de $Y = X$, que caracteriza a todos los casos de patrón constante. El balance de materia dado por Acrivos [Chem. Eng. Sci., 15, 1 (1960)] y por Quilici y Vermeulen en (U.S. Off. Saline Water Res. Dev. Prog. Rep. 476, 1969) se puede expresar en la forma

$$\frac{\partial^2 X}{\partial N_d^2} = \frac{\partial X}{\partial N_d} + \frac{\partial Y}{\partial N_d T} \quad (16-106)$$

donde $N_d = hF/(SE_0)$ y E_0 es el coeficiente de dispersión axial. La condición de patrón constante requiere nuevamente que $(\partial N_d T / \partial N_d) X$ sea constante. Por consiguiente, la ecuación (16-106) se transforma en

$$\frac{\partial^2 X}{\partial (N_d T)^2} = \frac{\partial Y}{\partial N_d T} - \frac{\partial X}{\partial N_d T} \quad (16-107)$$

$$y \quad \frac{\partial X}{\partial N_d T} = Y - X \quad (16-108)$$

Ninguna otra resistencia Cuando se mantiene el equilibrio entre el sólido y el fluido masivo, se observa que la ecuación (16-108) da el mismo comportamiento para la curva de X con patrón constante dentro del lecho que cuando controla la difusión en la partícula, sin dispersión axial (tabla 16-7, partida 2G), excepto que su ubicación precisa puede ser diferente. Por consiguiente, cuando N_d reemplaza a N_p , la dispersión axial para X (pero no para Y) son casi las mismas que las obtenidas para el mecanismo en que controla la difusión en la partícula, con independencia del tipo de isoterma favorable.

Un efecto terminal a la salida del lecho, identificado por Coppola y LeVan [Chem. Eng. Sci., 36, 967 (1981)] mediante un cálculo numérico para los casos casi irreversibles, hace necesario alterar el método de cálculo sugerido. La curva del efuyente X es más aguda que la curva de X dentro del lecho, porque la curva de Y es siempre más aguda que la de X . En el caso irreversible, la curva de Y , el frente vertical, llega a la salida en un tiempo un poco inferior a $T = 1.00$ y la diferencia depende de la razón de separación. En este instante, la curva de X que se desplazó coherentemente con la curva de Y , se desune en forma repentina y sale a la velocidad del fluido. Para el equilibrio reversible, el efecto persiste, pero con una extensión menor. Desde el punto de vista empírico se propone que

$$\ln(X) = \frac{A + e}{\Delta R^{0.5} + e} (NT - N) \quad (16-109)$$

donde $\ln(X)$ tiene la misma forma de la partida 2G, H, o IJ de la tabla 16-7. Para las isothermas que no sean CSF, R se evalúa en el punto don-

de Y y $(1 - X)$ son iguales o (en el caso de Freundlich) como $B^{0.8}$. Para las resistencias de la transferencia de masa que acompañan a la dispersión axial el exponente de R se transforma en $0.5\eta/(1 + \eta)$, donde $\eta = N_0/N_d$ o N_0/N_p como en la subsección siguiente. Arriba de $R = 0.3$, el factor de corrección puede no ser significativo.

Equilibrio irreversible ($R = 0$ o $B = 0$). En el caso de **difusión de partículas** acompañadas de una dispersión axial, se define un parámetro de mecanismo η_p

$$\eta_p = N_p/N_d \quad (16-110a)$$

Por lo tanto,

$$\partial Y / \partial N_d T = \eta_p (Y^* - Y) \quad (16-110b)$$

Según las ecuaciones (16-108) y (16-110b), se concluye que

$$dY/dX = \eta_p (Y^* - Y)/(Y - X) \quad (16-111)$$

La solución del comportamiento Y cuando $Y^* = 1$ es casi igual que para la difusión pura de partículas a $R = 0$: (tabla 16-7, caso 2G). El valor de X se relaciona con el de Y , por consiguiente, con T por medio de la integral de la ecuación (16-111) como la obtuvo Quilici (*loc. cit.*)

$$X = \frac{\eta_p [1 - (1 - Y)^{1/\eta_p}] - Y}{\eta_p - 1} \quad (16-112)$$

Para un equilibrio irreversible en donde se tiene un **transporte externo** acompañado de dispersión axial, Acrivos desarrolló una función analítica. El parámetro de mecanismo es $\eta_f = N_p/N_d$. Entonces,

$$\partial Y / \partial N_d T = \eta_f (X - X^*) \quad (16-113)$$

$$dY/dX = \eta_f (X - X^*)/(Y - X) \quad (16-114)$$

Para $R = 0$, X^* es cero hasta que Y llega a la unidad; esto sucede cuando X se convierte en $2/[1 + (4\eta_f + 1)^{1/2}]$. Hasta este punto de unión,

$$\ln X = \lambda [N_d(T - 1) + C_5] \quad (16-115)$$

y más allá del mismo,

$$\ln \frac{1}{1 - X} = \lambda [N_d(T - 1) + C_6] \quad (16-116)$$

siendo $\lambda = 0.5[(4\eta_f + 1)^{1/2} - 1]$. C_5 debe relacionarse con C_6 en la unión en cuyo caso, C_5 se determina aplicando la ecuación (16-43).

Equilibrio favorable ($0 < R < 0.7$). Con dispersión axial en combinación con un mecanismo de transporte verdadero o efectivo, Quilici desarrolló tablas numéricas de Y , X y $N_d(T - 1)$ que permiten interpolar cualquier valor de R . Las relaciones empíricas del comportamiento Y en función de X dadas a continuación sirven para resolver la ecuación (16-108), efectuando integraciones rápidas, tanto numéricas como gráficas, de la recíproca de la fuerza impulsora $(Y - X)$ en incrementos de X .

En el caso de **transporte externo**, X se calcula como una función de Y aplicando una función intermedia X' :

$$X' = \frac{R^{1.40} Y}{1 - (1 - R^{1.40}) Y} \quad (16-117)$$

$$\text{Entonces,} \quad X = \frac{1}{\lambda + 1} (Y + \lambda X') \quad (16-118)$$

en donde $\lambda = 0.5[(4\eta_f + 1)^{1/2} - 1]$ al igual que antes.

Cuando el control lo realizan otros mecanismos, X o Y se calcula a valores supuestos de la otra, empleando un factor R' que no es de equilibrio, por ejemplo.

$$Y = \frac{X}{R' + (1 - R') X} \quad (16-119)$$

Para la **difusión en la fase de partícula**, $R' = R^{\eta/(1 + \eta)}$, en donde $\eta' = \eta_p/\psi_p$. En la **difusión de poro**, $R' = (1 + 4R^{0.75} \eta_{\text{poro}}^{1.25})/(1 + 4\eta_{\text{poro}})$. Para el **modelo de la cinética de reacción** $R' = (1 + 0.9R\eta_R)/(1 + 0.9\eta_R)$, en donde $\eta_R = N_d/N_R$ y N_R se calcula sin incluir la dispersión axial.

Canalización En contraste con la dispersión axial, la causa de la canalización son las variaciones con intervalo más largo en la veloci-

dad local del fluido. E con las partículas no: bucciones del diámetro empaque del lecho. I densidades, que resul ciones más bajas en "Referencias General profundos que utiliza *Inst. Chem. Eng. Sym*

EQUIL

RAÍZ CUADRA, VARIACIÓN DE C

El equilibrio más simp 1. Dicho equilibrio ref favorable y el desfav que lo regulan nunca i una ecuación diferen que produce este equil algebraico, que los tip "marca".

En el caso de un eq ción o cualquiera de k sa ante citados, en ci dos ecuaciones diferen ben de la siguiente mu

$$-\left(\frac{\partial}{\partial}\right)$$

El valor de N se empl resultados son los mis de la gráfica de correl cual fuere el mecanis

Ecuaciones inte (1926)] y Schumann] ecuación (16-120) pa las condiciones de lín

La fuerza impulsora f

$$e^{N + NT} (X -$$

en donde I_0 es la fun orden cero. (La serie i pueda utilizarse en fo

A valores mayores primer término es [en variables y y t , como l [Chem. Eng. Prog., 4

$$J(s, t) :$$

Una aproximació fue presentada por TI

$$J(s, t) = \frac{1}{2} \left[1 - e$$

lich) como $B^{0.8}$. Para acompañar a la dispersión $(1 + \eta)$, donde $\eta = \alpha$. Arriba de $R = 0.3$, el caso de difusión de se define un parámetro

(16-110a)

(16-110b)

incluye que

i) (16-111)

es casi igual que para 7, caso 2G). El valor con T por medio de Quilici (*loc. cit.*)

(16-112)

se un transporte desarrolló una función N_d . Entonces,

(16-113)

ii) (16-114)

esto sucede cuando punto de unión,

(16-115)

iii) (16-116)

se con C_s en la unión axial en combinación (16-43).

dispersión axial en combinación o efectivo. Quilici permite interponer el comportamiento para resolver la ecuación tanto numérica como $(Y - X)$ en incremento

la como una función

(16-117)

(16-118)

es, X o Y se calcula a R' que no es de equilibrio

(16-119)

$R^{(1+\eta)}$, en donde $S_{(poro)}^{1.25} / (1 + 4\eta_{poro})^{1.25}$ $0.9R\eta_R / (1 + 0.9\eta_R)$, dispersión axial, axial, la causa de la dispersión en la velocidad

dad local del fluido. Este fenómeno se ha observado especialmente con las partículas no esféricas y en los lechos con amplias distribuciones del diámetro de partícula y la densidad y orientación del empaque del lecho. La canalización, causada por la inversión de densidades, que resulta de temperaturas más elevadas o concentraciones más bajas en la parte inferior, la analiza Helfferich (véase, "Referencias Generales"). Para el caso de absorción en lechos poco profundos que utilizan carbón activado, LeVan y Vermeulen (*Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 1984) han demostrado que se aplica un

EQUILIBRIO LINEAL Y OTRAS TRANSICIONES LIMITADAS POR LA VELOCIDAD

RAÍZ CUADRADA DE AMPLIACIÓN DE LA VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN

El equilibrio más simple es $Y^* = X$ (con $X^* = Y$), dado por $R = 1$ o $\alpha = 1$. Dicho equilibrio representa las condiciones límite entre el equilibrio favorable y el desfavorable y las ecuaciones diferenciales parciales que lo regulan nunca convergen, aun con un NTU muy grande, hacia una ecuación diferencial total. La curva de variación de concentración que produce este equilibrio es más complicada, desde el punto de vista algebraico, que los tipos precedentes, pero también es un resultado de "marca".

En el caso de un equilibrio lineal, el modelo de la cinética de reacción o cualquiera de los de fuerza impulsora con transferencias de masa antes citados, en combinación con la ecuación (16-51), conduce a dos ecuaciones diferenciales mutuamente independientes que se escriben de la siguiente manera:

$$-\left(\frac{\partial X}{\partial N}\right)_{NT} = \left(\frac{\partial Y}{\partial NT}\right)_N = X - Y \quad (16-120)$$

El valor de N se emplea sin ninguna designación, ya que a $R = 1$, los resultados son los mismos para $N_R, N_p, N_{poro}, N_f, N_{op}$ o N_{of} . En el caso de la gráfica de correlación de transferencia de masa (Fig. 16-12), sea cual fuere el mecanismo, $b = 1$.

Ecuaciones integradas Anzelius [*Z. Angew. Math. Mech.*, 6, 291 (1926)] y Schumann [*J. Franklin. Inst.*, 208, 405 (1929)] integraron la ecuación (16-120) para el caso análogo de transferencia de calor con las condiciones de límite $X = 1$ a $N = 0$ y $Y = 0$ a $T = 0$, para obtener

$$X = J(N, NT) \quad (16-121)$$

$$Y = 1 - J(NT, N) \quad (16-122)$$

La fuerza impulsora $(X - Y)$ es

$$e^{N+NT}(X - Y) = I_0(2N\sqrt{T}) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(N^2T)^l}{(l!)^2} \quad (16-123)$$

en donde I_0 es la función de Bessel modificada del primer tipo y de orden cero. (La serie infinita converge con demasiada lentitud para que pueda utilizarse en forma práctica con valores superiores a $N^2T = 10$.)

A valores mayores se puede utilizar una serie alterna en la que el primer término es $[\exp(2NT^{0.5})]/[2(\pi N)^{0.5}T^{0.25}]$. La función J de dos variables s y t , como la definieron por vez primera Hiester y Vermeulen [*Chem. Eng. Prog.*, 48, 505 (1952)] está dada por:

$$J(s, t) = 1 - \int_0^t e^{-t-\xi} I_0(2\sqrt{t\xi}) d\xi \quad (16-124)$$

Una aproximación a la ecuación (16-124) propuesta por Onsager fue presentada por Thomas [*Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 49, 161 (1948)]:

$$J(s, t) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf}(\sqrt{s} - \sqrt{t}) + \frac{e^{-(\sqrt{s}-\sqrt{t})^2}}{\sqrt{\pi}(\sqrt{t} + \sqrt{st})} \right] \quad (16-125)$$

análisis de dispersión radial, desarrollado por G.I. Taylor [*Proc. R. Soc.*, A225, 473 (1954)], es decir, que la acción correctiva del lecho reduce y controla la longitud de mezclado de la dispersión axial eficaz (o aparente).

El enjuague (diseminación del frente fluido) es una operación de una sola fase, controlada por la dispersión axial eficaz, que obedece a una ecuación semejante a la de la variación de la concentración con equilibrio lineal.

Si se designan términos adicionales en la referencia original se obtendrá una mayor precisión. Para cualquier número z ,

$$\operatorname{erf}(\pm |z|) = \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi \quad (16-126)$$

Véase, por ejemplo, Abramowitz y Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, GPO, Washington, 1970. La función de error se puede calcular con una precisión de 0.0005, mediante una ecuación modificada por Hastings (*Approximations for Digital Computers*, Princeton, 1955):

$$\operatorname{erf}(\pm |z|) = \pm [1 - (1 + 0.2784|z| + 0.2314|z|^2 + 0.0787|z|^4)^{-4}] \quad (16-127)$$

Un estudio de Klinkenberg [*Ind. Eng. Chem.*, 40, 1970 (1948); *ibid.*, 46, 285 (1954); *Chem. Eng. Sci.*, 11, 260 (1960)] lleva a la siguiente aproximación, que es precisa para $N > 2$

$$X = J(N, NT) = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{N}{\sqrt{NT}} \right) - \frac{1}{4 \sqrt{NT}} \right] \quad (16-128)$$

El término Y contiene el mismo término del miembro derecho pero con signo opuesto; por consiguiente, $(X - Y)$ en $T = 1$ está dado por el producto de $\pi^{-0.5}$ multiplicado por el término del miembro derecho.

Un "valor de trabajo" para J lo dan los primeros dos términos en el argumento de la función de error de las ecuaciones (16-125) o (16-128). Para s o $N > 50$, el valor de trabajo de X o J está corregido hasta una precisión de 0.01, para $X < 0.3$ y $X > 0.7$; el valor en $X = 0.5$ es menor aproximadamente a 0.02 en $N = 50$. Se necesita un incremento de s o N hasta un valor de 150, antes de que el error en $X = 0.5$ se reduzca a 0.01.

El comportamiento matemático de J lo analiza Goldstein [*Proc. R. Soc. (London)*, A219, 151, 171 (1953)]. Tan [*Chem. Eng.*, 158 (octubre, 24, 1977)] informa sobre el desarrollo de un programa para calculadora de mano, con objeto de evaluar J .

Rosen [*J. Chem. Phys.*, 18, 1587 (1950); *ibid.*, 20, 387 (1952); *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1590 (1954)] realizó la derivación para la **difusión en la fase de partícula**, acompañada por la transferencia de masa en el lado del fluido, con una ecuación límite en $N > 50$, que es esencialmente igual a las ecuaciones (16-125) y (16-128).

$$X = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left[\frac{1}{2} \sqrt{Nd(1-T)} \right] \right] \quad (16-129)$$

La **dispersión axial** en $R = 1$ da resultados muy similares en la forma a la ecuación (16-129). [Esto refleja nuevamente la similitud matemática en los dos mecanismos, al igual que la ecuación (16-130).]

Lapidus y Amundson [*J. Phys. Chem.*, 56, 984 (1952)] dan una relación más exacta. La trayectoria aleatoria unidireccional, como modelo alternativo para la dispersión axial, genera el siguiente resultado que está íntimamente relacionado

$$X = 1 - J(N_d T, N_d) + \text{const} \quad (16-130)$$

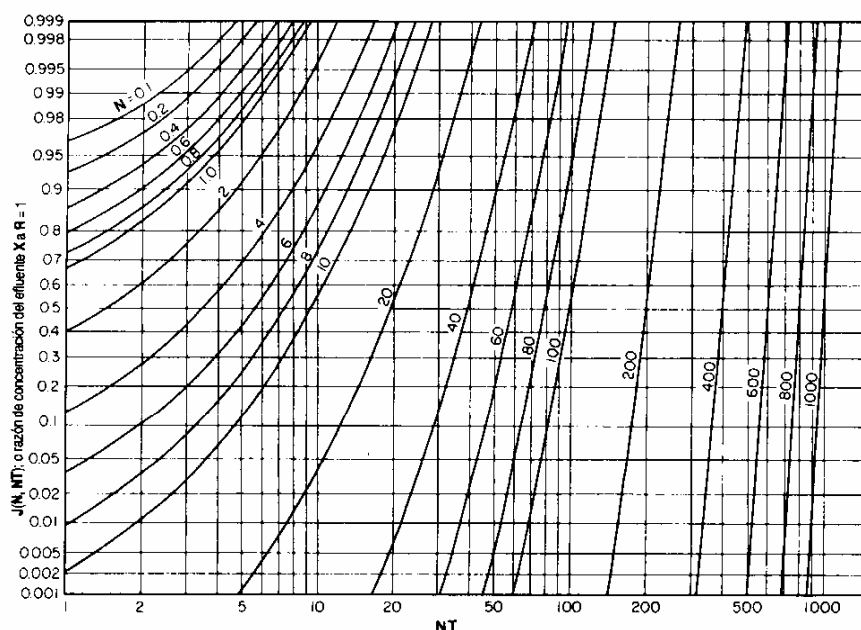


FIG. 16-18 Dependencia de la función de J en el primer argumento (N, longitud adimensional del lecho, como variable del contorno) y en el segundo argumento (NT, tiempo o volumen del fluido adimensional, como la abscisa).

(Einstein, Tesis de Doctorado, Eidgenössische Technische Hochschule, Zurich, 1937; y Hennico, Jacques y Vermeulen, U.S. AEC Rep. UCRL-10696, 1963). A $N_d \sqrt{T} \geq 60$, este resultado se simplifica una vez más, obteniéndose la ecuación (16-125).

Trazo de la función J. En la figura 16-18 las coordenadas de probabilidades logarítmicas ilustran el comportamiento de la función J. Los historiales de concentración que se representan gráficamente en función del tiempo en escalas lineales tienen por lo común la forma sigmoide. La escala de probabilidades (proporcional al argumento de la función de error que da el valor de la coordenada) reduce al mínimo la curvatura de tales gráficas y facilita también el trazo preciso de dichos valores que son demasiado pequeños o se acercan demasiado a la unidad. La escala logarítmica para NT permite comparar gráficas de valores experimentales de X en función del tiempo, directamente con las curvas teóricas; esta técnica de adaptación o ajuste de curvas fue utilizada en cálculos análogos de transferencia de calor realizados por Furnas [Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 24, 1942 (1930)] y por Beaton y Furnas [Ind. Eng. Chem., 33, 1500 (1941)] en sus trabajos de intercambio iónico.

La función J fue precisada también por Hougen y Marshall [Chem. Eng. Prog., 43, 197 (1947)] en coordenadas logarítmicas, por Furnas (loc. cit.) en coordenadas lineales y por Klinkenberg (loc. cit.) en forma nomográfica.

SOLUCIÓN DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN EN EQUILIBRIO NO LINEAL

La relación más general que se ha desarrollado para el comportamiento de la variación de concentración es la sugerida por Thomas [J. Am. Chem. Soc., 66, 1664 (1944)], que incluye el factor de separación R como variable independiente junto con cierta cantidad de unidades de

reacción N_R y la relación de carga o capacidad T. Las ecuaciones (16-65) y (16-83).

$$-\left(\frac{\partial X}{\partial N_R}\right)_{NT} = \left(\frac{\partial Y}{\partial N_R T}\right)_{NR} = X(1-Y) - RY(1-X) \quad (16-131)$$

Estas relaciones se integraron para los mismos límites o fronteras especificadas para la ecuación (16-120), y se obtiene

$$X = \frac{J(RN_R, N_R T)}{J(RN_R, N_R T) + [1 - J(N_R, RN_R T)] \exp[(R-1)N_R(T-1)]} \quad (16-132)$$

y

$$Y = \frac{1 - J(N_R T, RN_R)}{J(RN_R, N_R T) + [1 - J(N_R, RN_R T)] \exp[(R-1)N_R(T-1)]} \quad (16-133)$$

Es evidente que la ecuación (16-132) contiene a la ecuación (16-131) como caso restrictivo, cuando $R = 1$. También se ha demostrado que esta ecuación se reduce al resultado de patrón constante con $R \ll 1$, en el resultado de patrón proporcional $R \gg 1$ [Hiester y Vermeulen ("Referencias Generales"); y Gilliland y Baddour, Ind. Eng. Chem., 45, 330 (1953)]. Opler y Hiester (loc. cit.) calcularon y tabularon valores numéricos de la ecuación (16-132).

Soluciones gráficas de las ecuaciones de variación de concentración con R constante. Las curvas evaluadas con base en la ecuación (16-132), de la concentración de X contra la razón de carga T para los contornos de N constante, se grafican en la figura 16-19. En las figuras 16-20 a 16-24 aparecen las gráficas transversales que cubren un intervalo de R desde 0 hasta 2.5, para facilitar el empleo de la teoría en los cálculos de diseño. En estas figuras se da $1-T$ (o $T-1$) en función de R, en diferentes valores de N_R , para cinco valores constantes de X. Los cinco puntos de X contra T obtenidos de estas gráficas son suficientes para definir por completo un historial de concentración; esta construc-

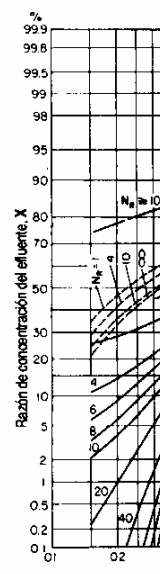


FIG. 16-19 Historial de la planeamiento de cina [Prog., 45, 509 (1952)].

ción se muestra en el sección. Las gráficas adimensionales de la cina su "centro de masa" al aumentar N_R o al d. Si N_R o R varía co ción se podrá seguir de la concentración p curva que se va a calc cuales es lo suficiente b, como lo define la lo que respecta a la

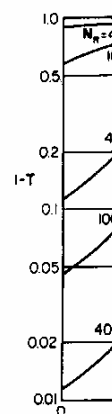
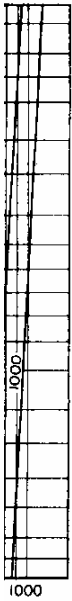


FIG. 16-20 Gráficas de 1-T en función del factor de



mo) y en el

Las ecuaciones (16-

$$1 - X) \quad (16-131)$$

mites o fronteras es-

$$R = 1)N_R(T - 1)] \quad (16-132)$$

$$R = 1)N_R(T - 1)] \quad (16-133)$$

e a la ecuación (16-
én se ha demostrado
constante con $R \ll 1$.
Hiester y Vermeulen
, *Ind. Eng. Chem.*,
aron y tabularon va-

cción de concentra-
base en la ecuación
de carga T para los
16-19. En las figuras
que cubren un inter-
eo de la teoría en los
T - 1) en función de
constantes de X. Los
ficas son suficientes
cción; esta construc-

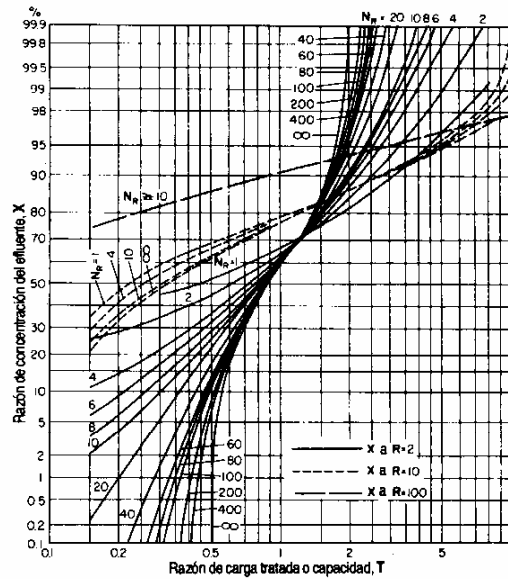


FIG. 16-19 Historiales de variación de la concentración a $R = 2, 10$ y 100 para el planteamiento de cinética de la reacción. [Hiester y Vermeulen, *Chem. Eng. Prog.*, 45, 509 (1952).]

ción se muestra en el ejemplo 5, que se presenta posteriormente en esta sección. Las gráficas transversales individuales miden la extensión adimensional de la curva de variación de la concentración en torno a su "centro de masa" ($T - 1$); esta extensión o alargamiento disminuye al aumentar N_R o al disminuir R .

Si N_R o R varía con X , la solución general de la cinética de reacción se podrá seguir utilizando para desarrollar una curva de variación de la concentración para cualquier patrón de comportamiento dado. La curva que se va a calcular se divide en varias regiones, cada una de las cuales es lo suficientemente pequeña para que el factor de corrección b , como lo define la ecuación (16-72) sea más o menos constante. En lo que respecta a la comparación de curvas, esto corresponde a compa-

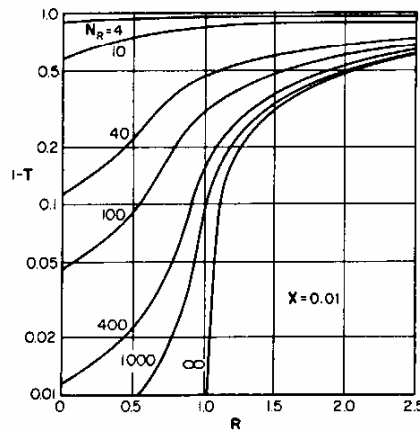


FIG. 16-20 Gráfica transversal de la razón de carga tratada o capacidad, a $X = 0.01$, en función del factor de separación y tratamiento de la cinética de reacción.

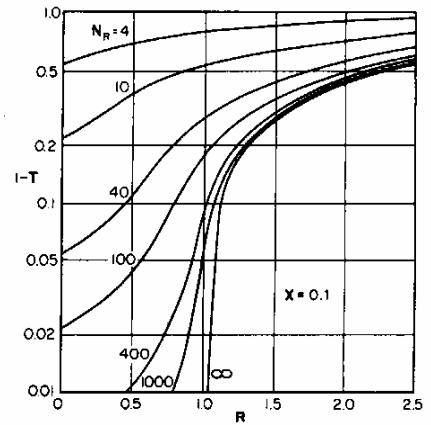


FIG. 16-21 Gráfica transversal de la razón de carga tratada o capacidad, a $X = 0.10$, en función del factor de separación y tratamiento de la cinética de reacción.

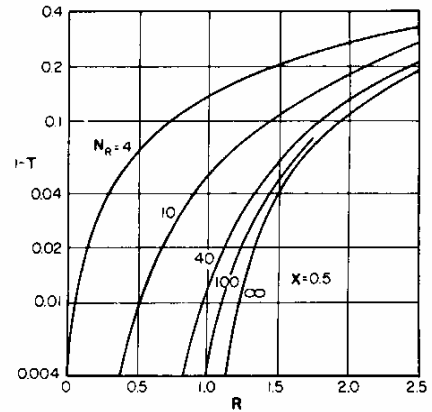


FIG. 16-22 Gráfica transversal de la razón de carga tratada o capacidad, a $X = 0.50$, en función del factor de separación y tratamiento de la cinética de reacción.

rar diferentes segmentos de una curva de variación de concentración con distintas curvas de la cinética de reacción. Hiester y Vermeulen (véase "Referencias Generales") citan un ejemplo detallado del empleo de esta técnica.

Fuga integral y fuga promedio Al resolver la ecuación (16-120) o la (16-131), se encuentra una función F que satisface la relación

$$F = \frac{1}{N_R} \int_0^{N_R T} X d(N_R T) \quad (16-134)$$

El valor de F es proporcional a la cantidad total de soluto que sale de la longitud de columna correspondiente a N_R en un tiempo que corresponde a T y, por tanto, se designa como la fuga o dispersión integral. La fuga o dispersión promedio $\bar{X}$, que con frecuencia sirve como criterio de diseño especial, se expresa mediante:

$$\bar{X} = F/T \quad (16-135)$$

[A valores elevados de T , F se acerca a $T - 1$.]

Interpretación de datos experimentales El empleo de datos experimentales de la variación de la concentración para obtener valo-

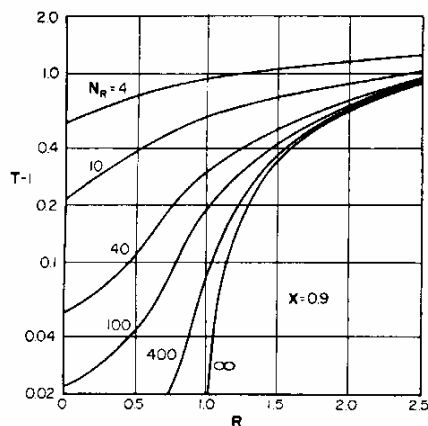


FIG. 16-23 Gráfica transversal de la razón de carga tratada o capacidad, a $X=0.90$, en función del factor de separación y tratamiento de la cinética de reacción.

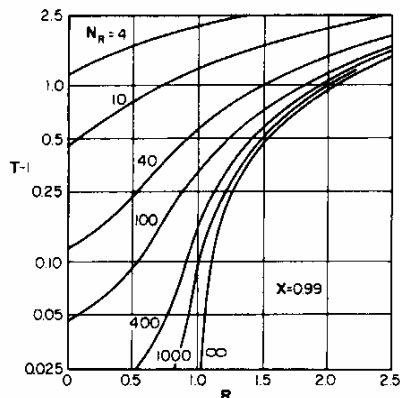


FIG. 16-24 Gráfica transversal de la razón de carga tratada o capacidad, a $X=0.99$, en función del factor de separación y tratamiento de la cinética de reacción.

res de velocidad (o bien, por el contrario, valores de N_R), es directo si se conoce la constante de equilibrio K o K_L y, por ende, se puede calcular el factor de separación R . En este caso, los datos experimentales se representan gráficamente sobre una ordenada de probabilidad (para X) en función de una abscisa logarítmica (correspondiente al tiempo), y la gráfica se desplaza horizontalmente hasta que se compara con una curva específica en una gráfica teórica de X en función de T para varios valores de N_R a un valor apropiado de R . La curva comparada dará el número de unidades de reacción N_R y el valor T de cualquier X (por ejemplo, $X=0.5$) se empleará con el tiempo de comparación (medido en la salida de la columna) para calcular A como Ft/T_0 .

En el caso de que se desconozca R la naturaleza complementaria de los procesos de saturación y elución se utilizan en el procedimiento que sigue.

Se efectúa una corrida de saturación hasta su conclusión ($X=1$); a continuación, la columna se regenera por medio de una solución del ion que estaba presente inicialmente en la resina, al mismo nivel de concentración C_0 y con el mismo gasto utilizado en la corrida de saturación. Si los datos de saturación se ajustan sobre una de las curvas estándares a un valor dado de R , y los datos de elución se ajustan del

mismo modo sobre la gráfica de R correspondiente, se obtendrán valores evidentes de N_R y N_R . Este proceso se repetirá para otros valores de R y, a continuación, si N_R/N_R se representa gráficamente en función del valor supuesto de R , la intersección de la curva con la línea $N_R/N_R = R$ indicará el valor correcto.

Valores de NRU o velocidades basadas en pendientes de media altura Thomas (*loc. cit.*) y Gilliland y Baddour (*loc. cit.*) han propuesto la determinación de los parámetros de velocidad partiendo de la pendiente de la curva de variación de la concentración en $X=0.5$. En la región de patrón proporcional y para el modelo de cinética de la reacción, la derivación de la ecuación (16-58) expresada para $X(R, T)$ demuestra que

$$\left(\frac{\partial X_{0.5}}{\partial T}\right)_{N_R} = \frac{(R+1)^2}{16R(R-1)} \quad (16-136)$$

Puesto que este resultado es independiente de N_R , no proporciona ningún dato de velocidad, aunque sí da el valor de R . Sin embargo, en la región de patrón constante, la tabla 16-7, partida 4G da

$$\left(\frac{\partial X_{0.5}}{\partial T}\right)_{N_R} = \frac{(1-R)N_R}{4} \quad (16-137)$$

En la figura 16-25 se ilustran éste y otros valores dependientes de media altura. Para valores de R inferiores a la unidad, se observa que la pendiente depende del mecanismo específico que determina la velocidad.

La pendiente de media altura y sin dimensiones $\partial X_{0.5}/\partial T$ se relaciona con la pendiente experimental de media altura medida gráficamente en un diagrama lineal del historial de la concentración:

$$\frac{dX_{0.5}}{dT} = Av \frac{dX_{0.5}}{d(V-v)} = \frac{Av}{F} \frac{dX_{0.5}}{dt} \quad (16-138)$$

La pendiente correspondiente de transferencia de masa es $N_f(1-R)/[(1+R)/2]$. Asimismo, para $R=1$ puesto que $(z) \approx 2z/\sqrt{\pi}$ a un valor pequeño de z ,

$$\left(\frac{\partial X_{0.5}}{\partial T}\right)_{N_R} = \frac{\sqrt{N_R}}{2\sqrt{\pi}} \quad (16-139)$$

Flujo radial

Cilindros o esferas La geometría radial, casi siempre con alimentación central, tiene una utilidad especial en ciertos procedimientos de laboratorio que utilizan papel filtro puro o impregnado; para sistemas con caídas de presión reducidas en donde se necesita un área grande de lecho poco profundo, como sucede en los recipientes anulares de adsorción utilizados para el reacondicionamiento de aire, o para la infiltración subterránea de una corriente de desecho desde un punto o una fuente de línea. Se pueden identificar cuatro casos por separado. Cuando se requiere el perfil de la columna, debe suponerse que N es localmente proporcional a v .

1. Si la teoría del equilibrio local se aplica (con un equilibrio desfavorable, dando una variación de concentración de patrón proporcional), el comportamiento depende sólo del volumen total atravesado o recorrido. Para una dosificación axisimétrica $dv = 2\pi hR dR$, y para el punto de simetría $dv = 4\pi R^2 dR$, en donde R es la distancia radial dentro del lecho y h es la distancia transversal.

Si el flujo no es uniforme (como sucede con una fuente no central), de modo que emergen trayectorias de flujo diferentes del cuerpo del sorbente después de transcurrir distintos tiempos de residencia ($= S_{em}/F$), la composición del efluente en cualquier instante dado se expresa por medio de la integral

$$X_m(t) = \left(\frac{1}{F}\right)_{\text{global}} \int \left(\frac{F}{S_{em, \text{trayectoria}}}\right) X_{\text{trayectoria}}(t) d(S_{em}) \quad (16-140)$$

en donde $X_{\text{trayectoria}}(t) = X(T)$

siendo $T = \frac{t}{(t_{\text{estq}})_{\text{trayectoria}}}$

2. Si el factor que partícula, la curva de tiempo de residencia, como sucede en é

3. Si se aplica el fluido es la que regula determina mediante fluido:

4. Si se aplica un fluido es la que ejerce constante si k_{of} fuera ción se calcula como cercano a la salida k_{of} la k a $v = 0.93 v_{\text{máx}}$ en geometría cilíndrica (1950); 56, 373 (195 en el modelo de la ci

Ejemplo 4: Se dese hasta 5% o menos de su colorantes/kg de solució (20 ft) de alto y 61 cm (2 ción en este material se $K_L = 100$ kg de solución/ cuerpos colorantes/l (1. fican $\epsilon = 0.40$, $d_p = 0.8$ (1.77 $\times 10^{-5}$ ft³/h. La di velocidad. La densidad ¿Cuál es el tiempo ϵ ? Este problema corre se numeran siguiendo e esto equivale fundamen

1. Volumen de colu ft³).
2. Velocidad lineal cm/s (19.1 ft/h). Por en 3790 s (1.05h).
3. El valor NTU de

$$N_{\text{poro}} = \frac{0}{-}$$

ente, se obtendrán va-
tirá para otros valores
ficamente en función
va con la línea N_R/N_R

ndientes de media al-
loc. cit.) han propues-
dpartiendo de la pen-
ción en $X = 0.5$. En la
de cinética de la reac-
sada para $X(R, T)$ de-

(16-136)

t, no proporciona nin-
R. Sin embargo, en la
4G da

(16-137)

res dependientes de
nidad, se observa que
que determina la ve-

s $\partial X_{0.5}/\partial T$ se relacio-
medida gráficamente
ración:

$$\frac{X_{0.5}}{dt} \quad (16-138)$$

le masa es $N_f(1 - R)/$
 $z) = 2z/\pi$ a un valor

(16-139)

i siempre con alimen-
os procedimientos de
gnado; para sistemas
sita un área grande de
entes anulares de ad-
le aire, o para la infil-
desde un punto o una
s por separado. Cuan-
nerse que N es local-

son un equilibrio des-
en patrón proporcio-
nen total atravesado o
 $= 2\pi h R dR$, y para el
es la distancia radial

na fuente no central),
tes del cuerpo del sor-
residencia ($= Se_m/F$),
e dado se expresa por

$$(t) d(Se_m) \quad (16-140)$$

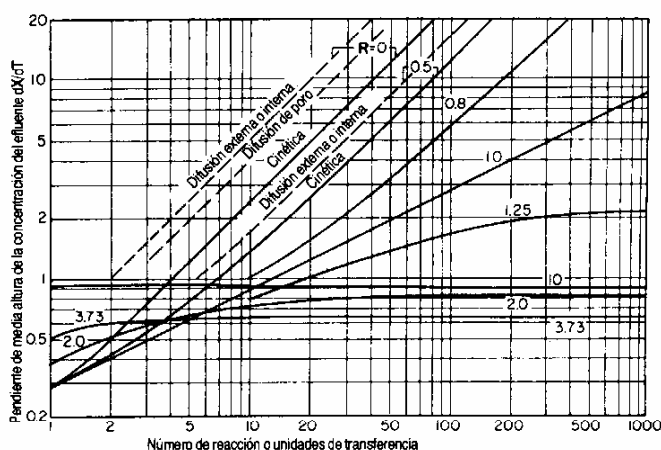


FIG. 16-25 Pendiente de media altura, sin dimensiones, como una función del factor de separación y de NTU (o NRU). [Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 55(24), 65 (1959).]

2. Si el factor que ejerce el control es la resistencia del lado de la partícula, la curva de variación de concentración depende sólo del tiempo de residencia aparente que es proporcional al volumen recorrido, como sucede en el caso 1.

3. Si se aplica el equilibrio lineal y si la resistencia del lado del fluido es la que regula, la forma de la variación de la concentración se determina mediante el valor total efectivo de N que ha recorrido el fluido:

$$N = \int \frac{k_{of} a_p}{F} dv \quad (16-141)$$

4. Si se aplica un equilibrio favorable y la resistencia del lado del fluido es la que ejerce el control, de manera que se aplicaría un patrón constante si k_{of} fuera constante, la curva de variación de la concentración se calcula como si a todo lo largo del lecho se aplicara un valor cercano a la salida k_{of} . Una aproximación práctica consiste en aplicar la k a $v = 0.93 v_{m\text{áx}}$ para geometrías esféricas y la k a $v = 0.8 v_{m\text{áx}}$ para geometrías cilíndricas. Lapidus y Amundson [J. Phys. Chem., 54, 82 (1950); 56, 373 (1952)] propusieron una solución más exacta basada en el modelo de la cinética de la reacción con un equilibrio no lineal.

Ejemplo 4: Se desea decolorar 0.47 l/s (1.0 ft³/min) de solución de azúcar hasta 5% o menos de su nivel de color inicial, que equivale a 1.0 g de cuerpos colorantes/kg de solución líquida (0.0010 lb/lb). La columna utilizada, de 6.1 m (20 ft) de alto y 61 cm (2 ft) de diámetro, se carga con carbón activado. La adsorción en este material se describe mediante una isoterma de Langmuir, siendo $K_L = 100$ kg de solución/g de cuerpos colorantes (1.0×10^3 lb/lb) y por $Q_{\text{máx}} = 16$ g de cuerpos colorantes/l (1.0 lb/ft³). Entre otras propiedades del carbón se especifican $\epsilon = 0.40$, $d_p = 0.82$ mm promedio (0.032 in.), y $D_{\text{poro}} = 4.56 \times 10^{-4}$ mm²/s (1.77×10^{-5} ft²/h). La difusión en el poro proporciona la resistencia que limita la velocidad. La densidad de la solución es 1.12 kg/l (70 lb/ft³).

¿Cuál es el tiempo en la corriente entre regeneraciones sucesivas?

Este problema corresponde al caso C de la tabla 16-2, y los pasos de cálculo se numeran siguiendo el mismo orden. El parámetro de equilibrio R es 0.0099; esto equivale fundamentalmente a $R = 0$.

1. Volumen de columna $v = 6.1(0.61)^2 \pi/4 \times 103 = 6.1 \times 292 = 1780$ l (62.8 ft³).

2. Velocidad lineal superficial a través del lecho, $F/S = 470/2920 = 0.161$ cm/s (19.1 ft/h). Por ende, el tiempo de residencia aparente $hS/F = 610/0.161 = 3790$ s (1.05 h).

3. El valor NTU obtenido de la partida 3A, tabla 16-7 es:

$$N_{\text{poro}} = \frac{0.54(60)4.56 \times 10^{-4}(3790)(0.60)}{(0.82)^2} = 50.7$$

4. La razón de carga tratada T , a $X = 0.05$, se obtiene basándose en la ecuación (16-81):

$$0.07285z^2 - 0.5398z + 0.050 = 0$$

en donde $z = 50.7(T - 1) + 1.235$.

Resolviendo, se obtiene $z = 0.00911$, y $T = 0.976$.

5. Capacidad de soluto del lecho = $16 \times 0.99 \times 1780 = 28\,200$ g de cuerpos colorantes.

6. Contenido de soluto de fluido tratado = $0.976 \times 28\,200 = 27\,520$ g.

7. Volumen del fluido = $27\,520/0.893 = 30\,820$ l (1090 ft³) = V - es. El volumen vacío de columna = 710 l; por consiguiente, el volumen total alimentado en el punto límite de variación de concentración es 31 530 l (1115 ft³).

8. Tiempo en la corriente por cada ciclo = $31\,530/1692 = 18.6$ h.

TABLA 16-9 Historiales experimentales de la variación de concentración para el dióxido de carbono en carbón

Sorción		Desorción	
x	t, s	x^1	t^1, s
0.010	645	0.970	270
0.030	660	0.936	330
0.140	690	0.873	390
0.290	710	0.744	480
0.377	720	0.653	540
0.464	730	0.610	570
0.540	740	0.570	600
0.610	750	0.530	630
0.726	770	0.460	690
0.833	800	0.430	720
0.864	810	0.400	750
0.940	870	0.273	900
0.974	960	0.177	1080
		0.103	1320
		0.070	1500
		0.023	1920

Ejemplo 5: Wicke [Kolloid Z., 86, 295 (1939)] estudió la adsorción del dióxido de carbono en carbonato activado. Los autores agradecen a F. Campbell Williams por el análisis de los datos de Wicke. En la tabla 16-9 se consignan los historiales de concentración de sorción y desorción. Ambas corridas se efectuaron con un gasto de entrada o admisión F del orden de 1.85 ml/s a 0°C, con una concentración de dosificación C_0 de 100 mm de Hg, siendo N_2 el gas portador que constituía otros 660 mm de Hg. La altura de columna h_2 fue 72 cm, con un área de corte transversal S de 0.39 cm² y un volumen de vacío v de 11.2 ml, de modo que el tiempo de residencia eficaz $\tau v/F$ fue de 6.1 s.

1. Suponiendo que la isoterma de adsorción pueda ajustarse por medio de la relación de Langmuir y que pueda aplicarse el método de la cinética de reacción de la variación de concentración, ¿cuáles son los valores de R y N_R para cada curva de variación de concentración?

Una gráfica lineal de cada curva de variación de la concentración en la cercanía de la altura media revela que, para una sorción, a $X = x = 0.5$,

$$dX/dt = 0.00745 \text{ s}^{-1} \quad t = 734 \text{ s} \quad \bar{t} = 728 \text{ s}$$

Para la desorción, en $X^* = (1 - x) = 0.5$,

$$dX^*/dt = 0.00127 \text{ s}^{-1} \quad t = 655 \text{ s} \quad \bar{t} = 649 \text{ s}$$

Para iniciar los cálculos, se supondrá que $T = 1$ cuando $X = 0.5$. En tal caso,

$$\Delta v/F = \bar{t}/T = 728 \text{ s}$$

Por consiguiente, $dX/dt = 728(0.00745) = 5.4$ y $dX^*/dt = 728(0.00127) = 0.92$. Según estas pendientes, es evidente que $R < R^*$, y, por tanto, $R < 1$ y $R^* > 1$.

La gama de valores posibles de R y N_R se reduce aplicando la figura 16-22 al paso de desorción. A $X^* = 0.5$, $T = 646/728 = 0.892$ y $1 - T = 0.108$. A $R^* = 1$, N_R sería 5; incluso por cada valor grande de N_R , R^* es menor que 1.95. De esta figura se obtiene un conjunto de combinaciones permisibles de R^* , N_R (y, por tanto, también de R y N_R). [Si en la figura 16-25 se emplea el valor dX^*/dt antes citado, se sugiere que R^* queda entre 1.5 y 2. La ecuación (16-136) demuestra que un patrón proporcional para esta pendiente dará $R^* = 1.87$.]

Correspondiente a R^* entre 1.5 y 2, R quedará entre 0.67 y 0.50. En la figura 16-25 en la cual se incluye la media altura experimental dX/dt , se presenta un segundo conjunto de valores permisibles de R y N_R . Cuando los dos conjuntos se representan gráficamente, su intersección se encontrará en:

$$R = 0.58 \quad N_R = 50 \quad R^* = 1.72 \quad N_R^* = 29$$

Los resultados antes mencionados se corroborarán con mayor amplitud aún, ya que, en la región de patrón constante a la que tiene este caso (compárese la tabla 16-10), la ecuación (16-137) demuestra que

$$\frac{dX_{0.5}}{dT} = \frac{(1 - R)N_R}{4} = \frac{(0.42)(50)}{4} = 5.25$$

que se acerca mucho al valor medido de 5.4. [La razón N_R/N_R , evaluada como se indicó antes en "Interpretación de datos experimentales", da $N_R = 30$, que coincide satisfactoriamente con el valor de 29.]

2. Determinense las curvas teóricas de la variación de concentración y compárense con los datos experimentales.

Las figuras 16-20 y 16-24 sirven para determinar los valores de T para otros de X , por cada una de las combinaciones (R , N_R). Los resultados aparecen en la tabla 16-10. Se observará que si $\Delta v/F$ se toma como 728 s, $\bar{t}$ a $X = 0.5$ es 728 s y T a $X^* = 0.5$ es 658 s, como se especifica entre paréntesis. Este último valor es 9 s mayor que el experimental. Si esta diferencia se divide entre la ubicación de la adsorción y la de la desorción, de tal modo que $\bar{t}$ de desorción sea 654 s, entonces, partiendo de la razón $T_{0.5}/T_{0.5}$ de 0.904, el valor $\bar{t}$ de adsorción es 723 s. Por tanto, esta última cifra constituye el mejor valor promedio de $\Delta v/F$ y se emplea para calcular los valores de $\tau - (v/F)$ indicados en la tabla. Los puntos experimentales (círculos y triángulos vacíos) y los puntos calculados (círculos y triángulos rellenos) se representan gráficamente en la figura 16-26.

TABLA 16-10 Historiales calculados de la variación de concentración para el dióxido de carbono en carbono

X o X*	Sorción $R = 0.58, N_R = 50$				Desorción $R^* = 1.72, N_R^* = 29$			
	$\tau - (v/F), -$		$\tau - (v/F), +$		$\tau - (v/F), -$		$\tau - (v/F), +$	
	T	s	T	s	T	s	T	s
0.01	0.775	561	0.28	205	0.01	211	0.28	205
0.1	0.892	645	0.46	334	0.1	340	0.46	334
0.5	1	723(728)	0.904	654(658)	0.5	660	0.904	654(658)
0.9	1.11	803	1.66	1198	0.9	1204	1.66	1198
0.99	1.23	885	2.33	1683	0.99	1689	2.33	1683

nos) se representan gráficamente en la figura 16-26 y, como se observa, poseen una correspondencia aceptable.

3. ¿Cuáles son los valores de K_L , A , y Q_{pb} ? Según la ley de un gas ideal,

$$c_0 = p_0/R_g T_K = 100/(760 \times 22.4) = 0.00587 \text{ (g·mol)/L} \quad (3.66 \times 10^{-4} \text{ (lb·mol)/ft}^3)$$

El coeficiente de Langmuir $K_L(p_0/K_L c_0)$ es $R^* - 1 = 0.72$. En unidades de presión, K_L se transforma en $0.72/100 = 0.0072 \text{ torr}^{-1}$ o $0.72/0.132 = 5.47 \text{ bar}^{-1}$ (5.54 atm⁻¹). En unidades de concentración K_L se transforma en $0.72/0.00587 = 123 \text{ (g·mol)/(g·mol)} = 1970 \text{ ft}^3 \text{ (lb·mol)}$.

La razón de separación $\Lambda = t_{\text{separación}}(F/v) = 723/15.17 = 47.6$

El contenido de equilibrio de la columna $q_{pb} = \Lambda c_0 = 47.6 \times 0.00587 = 0.279 \text{ (g·mol)/ft}^3$ [0.0174 (lb·mol)/ft³]. La capacidad final de la columna $Q_{pb} = q_{pb} v/(1 - R)$, o $0.665 \text{ (g·mol)/ft}^3$ [0.0416 (lb·mol)/ft³].

ESCALAMIENTO EMPÍRICO

El objetivo común de todos los métodos de cálculo aquí citados es predecir una curva de X en función de los volúmenes de fluido por volumen de sólido ($\bar{V}/v$). Para un sistema en particular, la estequiometría, el equilibrio y el tipo de mecanismo casi siempre se mantienen constantes en el escalamiento. Del mismo modo, la forma relativa de la curva de variación de la concentración se mantiene casi constante, mientras que su pendiente en cada valor de X sigue siendo proporcional a su pendiente en el punto X central.

El escalamiento se debe basar en una curva experimental parcial o completa de X (o c) en función de $\bar{V}/v$, en la cual es preciso identificar

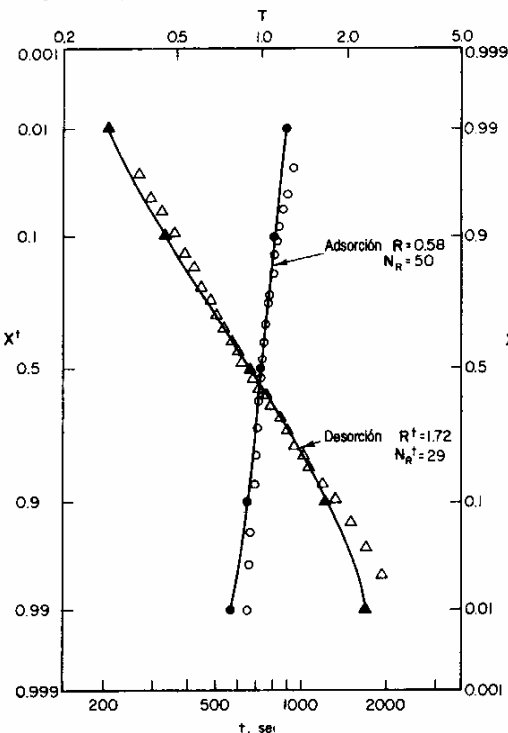


FIG. 16-26 Comparación de las curvas teóricas de variación de la concentración con los datos experimentales de Wicke, para el caso de adsorción de dióxido de carbono sobre carbono activo.

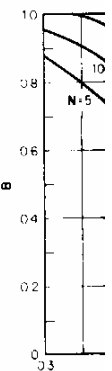


FIG. 16-27 Gráfica del parámetro de separación y el punto de equivalente.

el punto de equivalente $T = 1$, que se aproxima, X perm. Si se conoce la relación de escalamiento, entonces X en relación con el p se amplían o reducen pendientes.

La determinación implica dos etapas: en las condiciones de las pendientes.

Las definiciones de los diferentes mecanismos de la figura 16-12, propo

donde $a = 0$, para una D_{poro} e igual a 0.5 por dispersión axial y 2.0 Si se conoce el mecanismo N_{ref} se calcula en D_p cambiadas y s rencia. La ecuación (nueva y la de referen

Por lo tanto, N/N_{ref} es física. En consecuen

$$\left[\left(\frac{\bar{V}}{v} \right) / X - \left(\frac{\bar{V}}{v} \right) / X_{\text{ref}} \right]$$

Los términos entre p

El exponente B de como se muestra en geométrica $N = (N/N_{\text{ref}})$ valores de N_{ref} (en l plicarse por el factor emplear la figura 16-

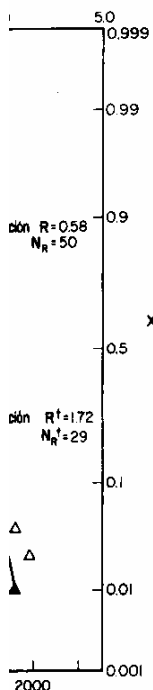
mo se observa, poseen
y de un gas ideal.

$\times 10^{-4} \text{ (lb} \cdot \text{mol)/ft}^3$
En unidades de presión,
132 = 5.47 bar (5.54
na en 0.720.00587 =

17.6
47.6 $\times 0.00587 = 0.279$
columna $Q\rho b = q_0 \rho b/$

raquí citados es pre-
i de fluido por volu-
r, la estequiometría,
se mantienen consi-
forma relativa de la
iene casi constante,
siendo proporcio-

perimental parcial o
s preciso identificar



iación de la concentra-
le adsorción de dióxido

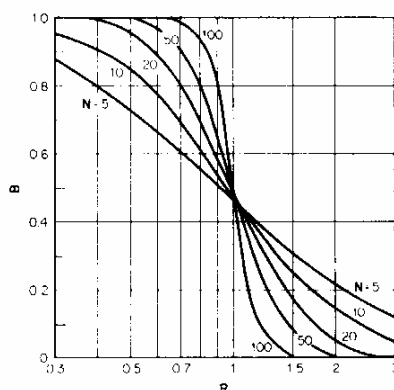


FIG. 16-27 Gráfica del exponente del factor de la escala R , en función del parámetro de separación y el NTU.

el punto de equivalencia estequiométrica o "centro de masa" de la transición $T = 1$, que se definirá más adelante). Para lograr una primera aproximación, X permanece constante en este punto estequiométrico. Si se conoce la razón de pendientes entre la curva experimental y la de escalamiento, entonces todas las distancias (a valores determinados de X en relación con el punto estequiométrico) medidas en la escala $\bar{V}/v$ se amplían o reducen en las proporciones indicadas por la razón de las pendientes.

La determinación de la razón de las pendientes que se deben aplicar implica dos etapas: en primer lugar, la forma como N cambia al alterarse las condiciones y, en segundo lugar, la manera como varía la razón de las pendientes en función de N .

Las definiciones de los números de unidades de transferencia para los diferentes mecanismos de transferencia de masa, con referencia a la figura 16-12, proporcionan la siguiente relación

$$Nd_p/h \propto (DS/d_p F)^{1-a} \quad (16-142)$$

donde $a = 0$, para una difusión en la partícula ($D = D_p$) o en el poro ($D = D_{poro}$) e igual a 0.5 para la transferencia externa de masa, 1.0 para la dispersión axial y 2.0 para la difusión molecular ($D = D_f$ para las tres). Si se conoce el mecanismo, la razón de N con respecto al valor de referencia N_{ref} se calcula para las razones con v , S , F , d_p , D o Δ (incluida en D_p) cambiadas y se compara con la condición respectiva de referencia. La ecuación (16-142) se puede reexpresar para la condición nueva y la de referencia como

$$N \propto v S^{-a} F^{a-1} d_p^{-2} D^{1-a} \quad (16-143)$$

Por lo tanto, N/N_{ref} se determina a partir de las razones de cada variable física. En consecuencia, se aplica la siguiente proporcionalidad:

$$\left[\left(\frac{\bar{V}}{v} \right)_X - \left(\frac{\bar{V}}{v} \right)_{esteq} \right]_{pred} = \left(\frac{N_{expt}}{N_{pred}} \right)^B \left[\left(\frac{\bar{V}}{v} \right)_X - \left(\frac{\bar{V}}{v} \right)_{esteq} \right]_{expt} \quad (16-144)$$

Los términos entre paréntesis mayores se pueden reemplazar, opcionalmente, por los términos $(Tx - 1)$ respectivos.

El exponente B depende tanto de R como de N y varía de 0 a 1.0, como se muestra en la figura 16-27, en la que se debe leer la media geométrica $N = (NN_{ref})^{0.5}$. Si en forma experimental se determinan los valores de NRU (en lugar del NTU), el valor medio de N debe multiplicarse por el factor $(R + 1)/2$, para convertirlo a un NTU, antes de emplear la figura 16-27 para determinar B .

Región del patrón preproporcional con equilibrio desfavorable

La diseminación total, para un valor determinado de N_R , con $R > 1$ es en cierto modo inferior que el efecto combinado de la diseminación con patrón proporcional [Ec. (16-57)] y la diseminación cinética $(T - 1)$, para un valor dado de N_R , en $R = 1$. Como una aproximación, se puede sumar, $(T - 1)R^{-1/3}$ al patrón proporcional T , a una R dada, para cada valor de X .

MÉTODOS NUMÉRICOS

Procedimiento explícito: método de las características Para ecuaciones complejas de velocidad o equilibrio, condiciones límite irregulares, o ambas, se puede realizar la integración numérica de la ecuación (16-65). El método de las características, descrito por Acrivos [Ind. Eng. Chem., 48, 703 (1956)], en el que se incluyen aplicaciones no isotérmicas se utiliza aquí para el caso simple, que incluye condiciones isotérmicas y velocidades adimensionales. (El método no se aplica para la dispersión axial.)

Las líneas de NT o N constantes, conocidas como "características", están dadas por los productos:

$$NT = i \Delta \quad (16-145)$$

$$N = j \Delta \quad (16-146)$$

donde i y j son números y Δ es una constante adecuada que, por lo general, es menor que 1. La ecuación (16-65) en forma de diferencia finita se transforma en:

$$X_{ij} = X_{i,j-1} - \Delta \cdot f_N(X_{i,j-1}, Y_{i,j-1}) \quad (16-147)$$

$$Y_{ij} = Y_{i,j-1} + \Delta \cdot f_N(X_{i,j-1}, Y_{i,j-1}) \quad (16-148)$$

En este caso, X_{ij} y Y_{ij} representan las incógnitas y los otros valores ya se conocen, con base en cálculos previos o en las condiciones límite; la forma de la función de la fuerza de impulso depende de la etapa de control de la transferencia de masa.

En cada incremento, para la primera aproximación, se utilizan los valores de X y Y aguas arriba, para calcular la fuerza de impulso. Para una segunda o subsecuente aproximación, los valores de X y Y aguas abajo se utilizan en forma similar. El promedio de las fuerzas aguas arriba y aguas abajo se utiliza para obtener un mejor cálculo de X y Y aguas abajo.

Procedimiento implícito: Colocación ortogonal La fuga F_i (para cada soluto i), según se define en la ecuación (16-134), es una función de generación para x_i y y_i , que son un par de diferenciales exactas. La solución exacta de la incógnita se puede aproximar como una suma (llamada función de prueba) de una serie de polinomios ortogonales, seleccionados para satisfacer las condiciones límite. La función de prueba se sustituye en la ecuación o ecuaciones diferenciales y el resultado, llamado residuo, debe ser igual a cero en los puntos de colocación, es decir, los valores de las raíces del polinomio ortogonal de orden mayor en la función de prueba. Se utiliza la inversión de la matriz para determinar los coeficientes desconocidos en la función de prueba y, en consecuencia, dicha función se transforma en una solución aproximada con forma continua. A medida que se incrementa el orden de esta función, se vuelve exacta en más puntos (N , NT) y por consiguiente converge hacia una solución exacta. Por lo general, este método requiere mucho menos tiempo de computadora que el método de las características. Para sistemas de lecho fijo que son más que tri-variantes, ambos métodos son tediosos y se requieren procedimientos más incisivos. La bibliografía clave es Villadsen y Stewart, Chem. Eng. Sci., 22, 1483 (1967); Liapis y Rippin, Am. Inst. Chem. Eng. J., 25, 455 (1979); y Holland y Liapis (véase "Referencias Generales"). (Los autores agradecen los comentarios de A. I. Liapis.)

OPERACIONES DE ALIMENTACIÓN CAMBIADA; REGENERACIÓN; CROMATOGRAFÍA

CAMBIOS ESCALONADOS EN LA CONCENTRACIÓN DE ALIMENTACIÓN

Un solo soluto con equilibrio lineal Poco a poco se ha comprobado que el comportamiento corriente abajo de un soluto se describe superponiendo los efectos de corriente arriba. La superposición es exacta sólo para una isoterma lineal, en todos los valores de N , y es aproximada para isotermas no lineales a valores grandes de N ; así pues, en esta obra se describe en función del comportamiento lineal ($r = 1$). [Se encontrará una referencia útil en Rosen y Winsche, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1587 (1950).]

Para un lecho con alimentación consecutiva de dosificaciones de distinta composición, el frente de fluido de cada nueva entrada que se desplaza por el lecho cambia en forma constante desde su concentración de entrada hasta la que se determina primordialmente por la fase sólida por la cual ha pasado. Las concentraciones del flujo de salida de capas subsiguientes que atraviesan cualquier longitud determinada de lecho se desenvuelven hacia su condición de alimentación inicial.

Si la velocidad del flujo es constante, N también lo será y T es proporcional tanto a t como a V . El cálculo principia en general con una columna uniformemente presaturada, con concentraciones de sólido (y fluido) de y' (y x'), que puede ser cero. Así pues, entra la alimentación de concentración x'' y el volumen medido durante esta penetración se mide como V'' , dando T'' , y el volumen incremental total hasta que se cambia la alimentación es V_2 dado T_2 . La siguiente alimentación tiene una concentración x''' que tiene T''' como el valor de su parámetro de capacidad variable y a T_3 como su total. Para la alimentación inicial (esto es, después del "primer" cambio de dosificación), la curva de variación de la concentración es equivalente a la ecuación (16-121)

$$x = x' + (x'' - x')J(N, NT'') \quad (16-149)$$

Después de efectuar dos cambios en la alimentación, la variación de la concentración se expresa como sigue:

$$x = x' + (x'' - x')J(N, N(T_2 + T'')) + (x''' - x'')J(N, NT''') \quad (16-150)$$

De una manera más general, para un gasto constante o no constante con n cambios de alimentación,

$$x = x' + \sum_{i=1}^n (x^{(i+1)} - x^{(i)})J \left[\bar{N}_{i+1}, \left(N_{n+1} T^{(n+1)} + \sum_{j=i+1}^n N_j T_j \right) \right] \quad (16-151)$$

en donde T es proporcional a $\hat{V}$ en cada paso. En el caso de un flujo constante, $N_j = N$ y $\bar{N}_{i+1} = N$. Cuando en cada intervalo j se usa un gasto constante distinto, el valor de NTU para dicho intervalo es N_j , y el valor N aplicable para la transición al concluir dicho intervalo es

$$\bar{N}_{i+1} = \frac{N_{n+1} \bar{T}^{(n+1)} + \sum_{j=i+1}^n N_j T_j}{\bar{T}^{(n+1)} + \sum_{j=i+1}^n T_j} \quad (16-152)$$

en donde $\bar{T}^{(n+1)}$ es el valor medio de T en la n -ésima transición. A tiempos mayores, los primeros términos alcanzarán valores constantes y "borrarán" la memoria previa de la columna. Por tanto, en la ecuación

(16-150), a un valor grande de T , el primer término J se convierte en la unidad y la ecuación se simplifica

$$x = x'' + (x''' - x'')J(N, NT''') \quad (16-153)$$

Hiester (Tesis de Doctorado, University of California, 1949) analizó el comportamiento de memoria en las condiciones de equilibrio no lineal.

OPERACIONES CÍCLICAS

Eficiencia del proceso Las capacidades de operación para sistemas de adsorción específicos en determinadas condiciones de flujo, como función de la dosificación del regenerante o el tiempo, son factores que citan a menudo los abastecedores de los adsorbentes, compárese con Kunin, *Ion Exchange Resins*, Wiley, New York, 1956. En el caso del intercambio binario, con una especie de saturación y otra de regeneración (o elución), conviene definir variables sin dimensiones que se apliquen a un período completo o ciclo de operación, más que a una condición instantánea de una columna [Hiester y Phillips, *Chem. Eng.*, **61**(10), 161 (1954). Y correspondencia particular de Farnham, Cornaz, De la Rue, Droin y Le Maguer]. Estas variables son:

1. La utilización de la Resina Y : la razón de la capacidad funcional (o cantidad de iones de alimentación que se intercambian en realidad) con la capacidad final para dicho ion, representada por la cantidad total de sorbente en la columna. Y es la cantidad total del soluto sobre el sorbente al concluir un paso de saturación menos la cantidad residual que ya está presente al iniciarse dicho paso de saturación, dividida entre la capacidad final.

2. Eficiencia del regenerante E : la cantidad de iones separados del sorbente dividida entre la cantidad total de iones del regenerante alimentados a la columna.

3. Fuga o dispersión promedio $\bar{X}$: cantidad de iones alimentados que se escapa de la columna durante los períodos de saturación, dividida entre la cantidad total del ion suministrado.

4. Potencial de alimentación T_{sat} : la cantidad total del ion de alimentación cargado dividida entre la capacidad final de la columna.

5. Potencial del regenerante T_{reg} : la cantidad de iones de regenerante suministrados a la columna dividida entre la capacidad final de la columna.

Desde un punto de vista matemático,

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \int_0^{N_R} Y dN \quad \bar{X} = \frac{1}{NT_{sat}} \int_0^{N_R T_{sat}} X d(NT) \quad (16-154)$$

En términos de la fuga integral [Ecuación (16-134)] y, suponiendo que el método de superposición no requiera alguna corrección, el cálculo de la utilización de la resina en tres mitades de ciclo principiando y concluyendo con un paso de saturación completo es:

$$\bar{Y} = (T_3^s - F_3^s) - (T_2^s - F_2^s) + (T_1^s - F_1^s) = 2T_{sat} - F_3^s + F_2^s - F_1^s \approx T_{sat} - F_3^s \quad (16-155)$$

De la misma manera, la fuga promedio es

$$\bar{X} = \frac{(F_3^s - F_2^s) - (F_2^s - F_1^s) + F_1^s}{T_{sat}} \approx \frac{1 - (F_3^s - F_2^s) + F_1^s}{T_{sat}} \quad (16-156)$$

En estas relaciones, los exponentes de F indican la mitad de ciclo en la cual se inició la integral de fuga respectiva, y los subíndices especifican la mitad de ciclo a cuya conclusión se mide F .

La eficiencia del regenerante

$$E = \bar{Y}/$$

Flujos unidireccionales En operaciones de adsorción en términos de saturación (a rriente regeneradora) a todo lo largo del lecho niveles x'' , y'' . El paso se mide a través de los 1 y 1 (es decir, entre x'' y y''). La separación se designa entonces se aplicarán el volumen (o razón de V o T), y durante todo operación se aplican los en ciclo completo, V_{cic}

En operaciones de concentración de concentración al período de saturación se superpone siempre la frecuencia, el efecto residual en el paso correspondiente a sistemas problemáticos les consta de una saturación el comportamiento uniforme"). Para valor ecuaciones (16-149) a ximada; cuando se está debe tratar de manera escalonada, o bien, por se sugiere en "Separación Equilibrio lineal" tado por la saturación de salida es

$$X = J(N_{cy}, N_{sat})$$

Del mismo modo, en u regeneración anterior,

$$X = 1 - J(N_{cy}, N_{sat})$$

En estas relaciones, $T_{sat} + T_{reg}$.

Aproximación por continuación se delinea de las curvas de variación debe acercarse a acerque a $X = 0$ (o 1). I X en la escala dada de T Klein y Vermeulen, *D Exchange and Adsorption*, Rept., 477, 1969.)

Regeneración con en sistemas de dos con intercambio u onda de el extremo del producto al extremo de alimentación de transición tiende compensa purgando el equilibrio se puede con menores que 1 (es decir servará una forma con

En comparación con flujo inverso da la mis ventaja reside en que los equilibrios son favorables

La eficiencia del regenerante se transforma como sigue:

$$E = \bar{Y}/T_{reg} = (1 - \bar{X}) (T_{sat}/T_{reg}) \quad (16-157)$$

Flujos unidireccionales Una práctica común en casi todas las operaciones de adsorción a escala industrial es implantar círculos alternos de saturación (agotamiento) y regeneración (elución). La corriente regeneradora tiende a producir niveles de concentración x' , y' a todo lo largo del lecho, y la corriente saturante tiende a producir los niveles x'' , y'' . El paso de saturación, como se indica en el ejemplo 5, se mide a través de los niveles de concentración relativa X y Y entre 0 y 1 (es decir, entre x' o y' , y x'' o y''). El paso de regeneración se determina por los niveles $X^1 (= 1 - X)$ y $Y^1 (= 1 - Y)$. Los factores de separación se designan por medio de R_{sat} y R_{reg} (si son recíprocos, entonces se aplicarán las designaciones de $R_{sat} = R$ y $R_{reg} = R^1$). El volumen (o razón de carga tratada) durante el periodo de saturación es V (o T), y durante todo el periodo, V_{sat} (o T_{sat}). En el periodo de regeneración se aplican los valores respectivos de V^1 (o T^1) y V_{reg} (o T_{reg}); en ciclo completo, V_{ciclo} (o T_{ciclo}).

En operaciones cíclicas con flujo directo en todos sus puntos, la variación de concentración de la regeneración se superpone casi siempre al periodo de saturación y la variación de concentración de saturación se superpone siempre en el periodo de regeneración. Con menos frecuencia, el efecto residual de una saturación y una regeneración influirán en el paso correspondiente un ciclo más tarde. En ocasiones, los sistemas problemáticos requieren de 4 a 5 ciclos (cada uno de los cuales consta de una saturación seguida de una regeneración) antes de alcanzar el comportamiento perfectamente periódico (o "estado cíclico uniforme"). Para valores de R cercanos a la unidad, es factible usar las ecuaciones (16-149) a (16-153), ya sea de una manera exacta o aproximada; cuando se está más lejos del equilibrio lineal, el problema se debe tratar de manera empírica o aplicando una simulación numérica escalonada, o bien, por medio del modelo de cinética de la reacción que se sugiere en "Separaciones cromatográficas".

Equilibrio lineal En un paso de regeneración que sólo se ve afectado por la saturación precedente, el nivel de concentración del flujo de salida es

$$X = J(N_{cy}, N_{sat}T_{sat} + N_{reg}T^1) - J(N_{reg}, N_{reg}T^1) \quad (16-158)$$

Del mismo modo, en un paso de saturación en el cual influye sólo la regeneración anterior,

$$X = 1 - J(N_{cy}, N_{reg}T_{reg} + N_{sat}T) + J(N_{sat}, N_{sat}T) \quad (16-159)$$

En estas relaciones, $N_{ciclo} = (N_{sat}T_{sat} + N_{reg}T_{reg})/T_{ciclo}$ siendo $T_{ciclo} = T_{sat} + T_{reg}$.

Aproximación por suposición para equilibrios no lineales A continuación se delineará una prueba práctica para corroborar la validez de las curvas de variación de concentración superpuestas: la curva anterior debe acercarse a $X = 1$ (o 0) antes de que la curva siguiente se acerque a $X = 0$ (o 1). De otra manera, al restar la curva X^1 de la curva X en la escalada de T o V , dará valores irreales de X . (Pancharatnam, Klein y Vermeulen, *Design-Optimization Procedure for Cyclic Ion Exchange and Adsorption*, U.S. Office of Saline Water R & D Progress Rept., 477, 1969.)

Regeneración con flujo inverso En esta modalidad de operación en sistemas de dos componentes sólo se tiene una transición (zona de intercambio u onda de adsorción). Dicha transición se desvía hacia el extremo del producto de la columna durante la saturación, y regresa al extremo de alimentación durante la regeneración. En general, la zona de transición tiende a ensancharse en cada ciclo sucesivo, lo cual se compensa purgando parte de la zona por medio del flujo de salida en el extremo de la alimentación, durante el ciclo de regeneración. Si el equilibrio se puede controlar de tal suerte que tanto R_{sat} como R_{reg} sean menores que 1 (es decir, que ambos sean favorables), la transición conservará una forma constante y la purga es innecesaria.

En comparación con la regeneración de flujo directo, el sistema de flujo inverso da la misma utilización de la resina o quizá más baja. Su ventaja reside en que la eficiencia del regenerante es mayor; si los dos equilibrios son favorables, es factible obtener eficiencias del 100%.

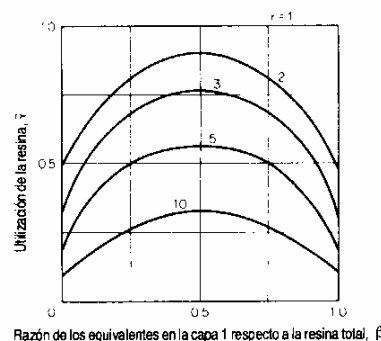


FIG. 16-28 Utilización de la resina en un lecho en capas (o mixto), calculado mediante la teoría del equilibrio local, con eficiencia de regeneración de 100%, en función de R_1 , con $R_1 = 1/R_2^1 = R_2^1 = 1/R_2$.

Para predecir la forma de la zona, casi siempre se necesita hacer un cálculo numérico escalonado. La altura eficaz de la columna es la distancia dentro de la cual el centro estequiométrico de la transición describe su ciclo. Para equilibrios favorables en cualquier dirección, los cálculos de patrón constante basados en esta distancia pueden bastar para esta etapa. Para equilibrio lineal o desfavorable, en cualquier dirección, la pendiente de la curva de variación de concentraciones a media altura y al final del medio ciclo precedente corresponde a una longitud ficticia fuera de la columna, que en la nueva etapa (desde el punto de vista matemático) aparece como ya recorrida. Si esta longitud o su NTU equivalente se suma al NTU real recorrido, la curva de variación de concentraciones se puede calcular como si se hubiera desarrollado en un lecho uniformemente presaturado.

Con el equilibrio lineal (o desfavorable) en ambas direcciones, las formas de las curvas no se pueden estabilizar, salvo por una purga parcial de la curva de variación de concentraciones en el paso de regeneración, que corresponde al mismo desperdicio de regenerante (pero menos que en la regeneración con flujo directo). En apariencia se necesita una solución numérica de estos casos, para describirlos con precisión.

Lechos de capas y mixtos La regeneración con flujo inverso tiene posibilidades de mejorar en algunos casos gracias a una técnica desarrollada por S. A. Bresler y G. Gideon, basada en la inversión de la curva de la isoterma entre los pasos de saturación y elución para un sistema adsorbente-soluto en particular. Esta técnica emplea un **lecho dividido**, o dos lechos consecutivos conteniendo dos adsorbentes en serie con un comportamiento de equilibrio distinto. En el paso de producción, la corriente de proceso se encuentra primero con un adsorbente de equilibrio desfavorable, y luego uno con equilibrio favorable. En la regeneración, suponiendo que la alimentación entra en el extremo opuesto del lecho, la secuencia es similar; en cada caso, el comportamiento de aguzamiento de la parte más lejana corriente abajo del lecho tiende a compensar la ineficacia de la porción corriente arriba.

Los lechos en capas fueron analizados por Klein y Vermeulen [*Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 71(152), 69 (1975)] mediante la teoría del equilibrio local y se demostró que se podían lograr eficiencias de regeneración que se aproximaban al 100%, aunque la utilización del sorbente disminuye, como se observa en la figura 16-28. Cuando se dispone de dos intercambiadores de iones con afinidades opuestas, se puede lograr el comportamiento de una sola resina, con equilibrio lineal, cuando la resina con mayor $|\log R|$ (es decir, la resina con un valor de R mayor que uno, medida en unidades logarítmicas) se encuentra presente en más cantidad. Estos autores también han descubierto que los lechos con resinas mixtas y proporciones similares de resina dan resultados semejantes (AIChE meeting, New Orleans, noviembre de 1981).

TOGRAFÍA

término J se convierte

$$J'' = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R} + R \right) \quad (16-153)$$

iformia, 1949) analizó
iones de equilibrio no

le operación para siste-
s condiciones de flujo,
te o el tiempo, son fac-
los adsorbentes, com-
y, New York, 1956. En
de saturación y otra de
fiables sin dimensiones
le operación, más que a
lester y Phillips, *Chem.*
particular de Farnham,
is variables son:

la capacidad funcional
ercambian en realidad)
ada por la cantidad total
otal del soluto sobre el
los la cantidad residual
saturación, dividida en-

l de iones reparados del
es del regenerante ali-

d de iones alimentados
dos de saturación, divi-
o.
dad total del ion de ali-
l final de la columna.
dad de iones de regene-
re la capacidad final de

$$X d(NT) \quad (16-154)$$

[34)] y, suponiendo que
a corrección, el cálculo
de ciclo principiando y
eto es:

$$\frac{1}{R} - F_3^1 \quad (16-155)$$

$$1 - F_3^1$$

$$+ F_3^1 \quad (16-156)$$

n la mitad de ciclo en la
los subíndices especifi-
e F .

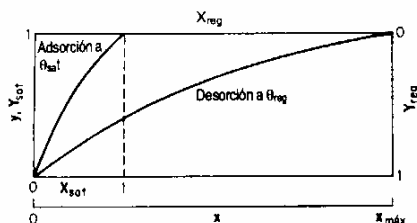


FIG. 16-29 Isotermas de equilibrio para la adsorción con desorción a una temperatura más alta o menor presión.

DESORCIÓN POR VARIACIÓN DE TEMPERATURA Y PRESIÓN

Tratamiento de equilibrio local, despreciando el calor de desorción Cuando se debe regenerar una columna con flujo directo, se necesitará casi la misma cantidad de regenerante cuando está parcial o totalmente saturada. Hasta ahora sólo se han presentado los aspectos matemáticos para tratar una columna completamente presaturada, y la regeneración se estudiará en estos mismos términos. A la temperatura de saturación, θ_{sat} , la presión parcial de la alimentación (p_A) produjo el nivel de saturación de equilibrio (q_A) o (y_A) $_{máx}$ en el sólido, casi siempre en las condiciones de un factor de separación favorable R . A la temperatura de regeneración θ_{reg} , el nivel de saturación del sólido produce una presión parcial mucho mayor (p_A) $_{reg}$ que se eleva en dirección de la presión total P_{reg} . Este estudio hace caso omiso de la desorción que ocurre mientras el lecho se lleva al nivel de θ_{reg} .

En lo que respecta a la presión total durante la regeneración, este contenido de solutos se designa como $x_{máx} = (p_A)_{reg}/P_{reg}$. El volumen estequiométrico del efuyente requerido es, entonces,

$$V_{esteq} = \frac{(q_A)_{máx} \rho_{bv}}{(P_{reg}/R_g T_{x,reg}) x_{máx}} \quad (16-160)$$

en donde R_g es la constante de gas, el producto presión volumen por mol por grado y $T_{x,reg}$ es la temperatura absoluta apropiada. El equilibrio desfavorable para la elución tiende a persistir a la temperatura de regeneración en la forma ilustrada en la figura 16-29. El volumen total de efuyente para completar la separación de soluto según la teoría del equilibrio local es, por ende,

$$(V_{reg})_{total} = V_{esteq} R_{reg} \quad (16-161)$$

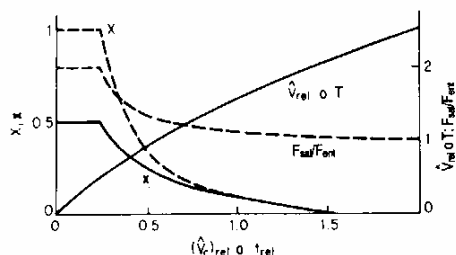


FIG. 16-30 Comportamiento del equilibrio local isotérmico de la variación de la concentración para la elución de un adsorbente saturado cuando la presión parcial del soluto es la mitad de la presión del sistema, a $R_{reg} = 2$. La fracción mol del soluto, x , razón del efuyente a la alimentación F_{sal}/F_{ent} , y el volumen relativo integrado del efuyente V/V_0 (o el tiempo t). La razón molar X del soluto al portador está dada por la función $x F_{sal}/F_{ent}$.

El volumen del gas portador es menor que este valor, y la diferencia es el volumen del soluto en estado de vapor que contiene el efuyente. Por lo tanto,

$$(V_c)_{total} = (V_{reg})_{total} - V_{esteq} x_{máx} \quad (16-162)$$

Para la variación de concentración durante la regeneración, $X = 0$ a $x = x_{máx}$ y $X = 1$ a $x = 0$. X en función de R y T se expresa por medio de la ecuación (16-58); $x = p_A/P_{reg}$ se obtiene como $x_{máx}(1 - X)$, y la curva resultante de $X(T)$ se representa gráficamente en función de V_c en la figura 16-30. La razón X de moles de soluto por mol de gas portador se expresa mediante $X = x/(1 - x)$, y la razón entre el efuyente y el gasto de alimentación F_{sal}/F_{ent} es $1/(1 - x)$. Ahora,

$$V_c = V_{esteq} \int (1 - x) dT \quad (16-163)$$

que se integra de cero a cualquier punto x , T

$$X = \frac{(R - 1)/x_{máx}}{[(R - 1)/x_{máx}] + 1 - \sqrt{R/T}} - 1 \quad (16-164)$$

siendo $T = 1$ cuando $\hat{V} = V_{esteq}$, como siempre. En la figura 16-30 se presenta T , X , y F_{sal}/F_{ent} , como funciones de V_c . Si el gas portador calentado se suministra con velocidad constante, la abscisa es proporcional al tiempo transcurrido.

Este mismo principio se aplica a la desorción por despresurización. Sin embargo, para una descripción completa, deben considerarse también los efectos producidos por la entalpía y la velocidad.

Si la presión del sistema en regeneración es inferior a la presión de equilibrio del soluto, para el valor de q , al nivel de saturación, saldrá vapor de soluto puro, hasta que la presión de equilibrio haya descendido y se iguale a la presión del sistema. Por lo tanto, como y ha disminuido y X se ha incrementado, en tanto que X es aún cero, la regeneración continuará, como se muestra en la figura 16-9, con un paso abrupto a un valor de X bastante elevado y, por lo general, terminando con un cambio gradual.

SEPARACIONES CROMATOGRÁFICAS

Modalidad masiva y de trazas La cromatografía es una operación discontinua en la cual una porción de mezcla de solutos ("alimentación o dosificación") se introduce en el punto de admisión de la columna. En seguida se dosifica en forma continua un fluido portador que inicialmente carece de tales solutos, durante un periodo amplio, y hace que los solutos se desplacen por la columna en forma de bandas o zonas a velocidades ligeramente distintas. Si la columna es lo suficientemente larga, las zonas de cada soluto individual se separarán unas de otras con un margen que basta para recuperarlas en el efuyente como soluciones por separado. El término "cromatografía" nació del uso inicial que se le dio a este procedimiento para separar pigmentos vegetales, y la identificación en el laboratorio de otros componentes separados por medio de ensayos colorimétricos. Los ingenieros químicos tienen dos intereses particulares en la cromatografía; en primer lugar, entender y perfeccionar su empleo como método analítico y, en segundo, emplearla como procedimiento para llevar a cabo separaciones en líneas de producción, siempre y cuando sea aplicable.

La cromatografía se desarrolla ya sea en la modalidad masiva o en la de trazas; en general, casi siempre se prefiere cualquiera de estos extremos a las condiciones intermedias. En la modalidad masiva o volumétrica se acostumbra suministrar una mezcla de sólo unos cuantos componentes, en una cantidad más o menos grande; como ejemplo, se citarían las separaciones en fase líquida de hidrocarburos sobre adsorbentes o de iones de tierras raras sobre intercambiadores iónicos (Fig. 16-31). Se generan varias transiciones y, en ciertos casos, el problema de cálculo se reduce a separar las computaciones de las transiciones respectivas (Helfferich y Klein, véase: "Referencias generales"). El problema es similar al del estudio o análisis de sistemas de multicomponentes que se presentará más adelante en esta sección, pero más

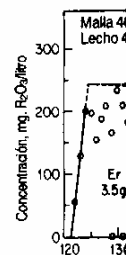


FIG. 16-31 Separación indicando la saturación. *Soc., 76, 2550 (1954);*

complejo aún. La cr

sarrollo de desplaza
En el caso de las
diminuta de mezcla
procesamiento de e
tener muchos comp
nidades hacia el so
por la columna con
en el efuyente como
dividuales en form

Siendo $\Sigma C_i \ll C_{01}$
de solutos de trazas;
la interacción entre
ficticio es la misma
trazas. En este caso
partiendo de r asoc
portador, aplicando

Si $R = 1$ para un
componente tiende
pico, conforme la z
ga. Los cromatogra
diciones sin trazas
na de longitud dada
saturación (R) o p
curva de saturación
grande [según la ec
ración, el borde fr
efuyente— será má
ción, el borde delan
la figura 16-32 se il
 $R = 1$ y $R > 1$, por

FIG. 16-32 Variación
presentan las concentr
mulen y Hiester, *Ind.*
reimpreso con perm

lor, y la diferencia es
tiene el efuyente. Por

máx (16-162)

regeneración, $X = 0$ a
se expresa por medio
mo $X_{máx}(1 - X)$, y la
nte en función de V_c
o por mol de gas por-
ente el efuyente y el
ra.

(16-163)

$\frac{1}{\sqrt{T}} - 1$ (16-164)

En la figura 16-30 se
c. Si el gas portador
, la abscisa es propor-

por despresurización.
se considerarse tam-
elocidad.

terior a la presión de
de saturación, saldrá
librio haya descendi-
to, como y ha dismi-
nuido, en la regenera-
a 16-9, con un paso
general, terminando

AS

ografía es una opera-
de solutos ("alimen-
de admisión de la co-
a un fluido portador
un periodo amplio, y
a en forma de bandas
la columna es lo sufi-
ficiente para separar
separarlas en el efuyente
nografía" nació del
ra separar pigmentos
los otros componentes
Los ingenieros quí-
nografía; en primer
nético analítico y, en
var a cabo separacio-
ta aplicable.

odidad masiva o en
e cualquiera de estos
xalidad masiva o vo-
de sólo unos cuantos
de; como ejemplo, se
carburos sobre adsor-
viadores iónicos (Fig.
os casos, el problema
es de las transiciones
cias generales"). El
istemas de multicom-
ta sección, pero más

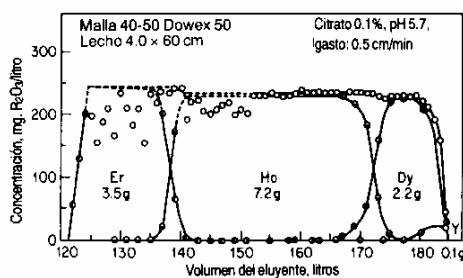


FIG. 16-31 Separación cromatográfica masiva de los iones de tierras raras, indicando la saturación de la fase de la resina. [Spedding y Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2550 (1954); reimpreso con permiso.]

complejo aún. La cromatografía masiva se conoce también como "desarrollo de desplazamiento".

En el caso de las trazas, sólo se admite a la columna una cantidad diminuta de mezcla del soluto. Sobre todo para fines analíticos o en procesamiento de extractos de sabor o perfume, la mezcla puede contener muchos componentes distintos. Basándose en las diferentes afinidades hacia el sorbente, los distintos solutos tienden a desplazarse por la columna con velocidades disímiles y, por lo tanto, se recuperan en el efuyente como una serie de bandas o zonas de concentración individuales en forma de campana.

Siendo $\Sigma C_A \ll C_0$ (o C_0^*) y $\Sigma q_A \ll Q$ (o q_0), las interacciones entre pares de solutos de trazas presentes se omiten. Para las condiciones de trazas, la interacción entre cada soluto de traza y el portador o componente ficticio es la misma que si no estuviera presente otro soluto a nivel de trazas. En este caso, el parámetro de equilibrio aplicable, R , se calcula partiendo de r asociado con el soluto individual y el componente del portador, aplicando la ecuación (16-18).

Si $R = 1$ para un soluto de trazas, la zona cromatográfica para dicho componente tiende a hacerse simétrica en torno a su concentración de pico, conforme la zona se desplaza por una columna relativamente larga. Los cromatogramas asimétricos se producen casi siempre en condiciones sin trazas y el equilibrio no lineal resultante. Para una columna de longitud dada, cuanto menor sea el factor de separación para la saturación (R) o para la elución (R^*), tanto más pronunciada será la curva de saturación o elución. No obstante, si R es pequeña, R^* es grande [según la ecuación (16-17)], y viceversa. Si $R < 1$ para la saturación, el borde frontal de la zona —el que emerge primero en el efuyente— será más pronunciado que el final; si $R > 1$ para la saturación, el borde delantero o frontal será más gradual que el posterior. En la figura 16-32 se ilustran formas de zona representativas para $R < 1$, $R = 1$ y $R > 1$, por medio de las curvas de X en función de T .

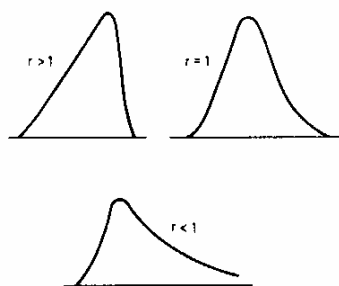


FIG. 16-32 Variación en la simetría de los cromatogramas. Las ordenadas representan las concentraciones y las abscisas, el tiempo o volumen de fluido. [Vermeulen y Hiester, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 636 (1953). American Chemical Society, reimpreso con permiso.]

En la porción corriente arriba del cromatograma para un soluto particular, la concentración de la partícula sobrepasa al equilibrio con el fluido recibido, y el soluto se transfiere a éste. Corriente abajo en relación con el pico de la concentración en la fase de la partícula, el sólido acumula soluto y la concentración del fluido se reduce de manera progresiva.

La alimentación se introduce a la columna en forma de una banda angosta de alta concentración sin trazas, como en muchas separaciones de laboratorio. En la elución, las zonas individuales resultantes adoptan primeramente una forma aplanada en la parte superior, luego una configuración asimétrica con pico y por último (debido a la reducción del nivel de la concentración de pico), un perfil simétrico con pico congruente con las condiciones de trazas. La cantidad del material suministrado de este modo, que es factible separar con una eficiencia máxima en una columna dada, y el cromatograma eventual obtenido, son casi idénticos a los de la misma dosificación de material en las condiciones de trazas [compárese la ecuación (16-18)] adoptando la forma de una banda de menor amplitud que inicialmente es más ancha. El caso sin trazas se obtuvo para un solo soluto en adsorción simple; para el caso de una alimentación mixta de un soluto y un componente de elución, en una adsorción de intercambio, y para solutos múltiples según la teoría del equilibrio local con valores constantes de r .

Modelo CSF de la cinética de reacción En el modelo matemático más sencillo para un proceso cromatográfico, la velocidad de flujo F y el nivel de concentración total C_0 para la elución se toman también como la base para el periodo de saturación. Se considera que el fluido que contiene el componente de saturación en C_0 atravesó la columna durante el intervalo t_{sat} correspondiendo al volumen V_{sat} y a la razón de carga tratada o capacidad T_{sat} . Cuando se llega al tiempo t_{sat} , el fluido de elución comienza a penetrar en el lecho. Esta corriente de eluyente difiere del fluido anterior en que se ha omitido el componente de saturación (o se ha sustituido al saturante añadiendo el componente de elución para mantener a C_0 constante).

El modelo de la cinética de reacción para un equilibrio no lineal se aplica a cromatogramas individuales (sistemas de dos componentes) en condiciones sin trazas. Las ecuaciones resultantes son:

$$X^{-1} = 1 + \frac{1}{J(RN_R, N_R T) - J(RN_R, N_R T^*)} \{ \exp[(R-1)N_R(T-1)] \times [1 - J(N_R, RN_R T)] + \exp[(R-1)N_R(T^*-1)] \times [J(N_R, RN_R T^*)] \} \quad (16-165)$$

$$Y^{-1} = 1 + \frac{1}{J(N_R T^*, RN_R) - J(N_R T, RN_R)} \{ \exp[(R-1)N_R(T-1)] \times [J(N_R T, N_R)] + \exp[(R-1)N_R(T^*-1)] \times [1 - J(RN_R T^*, N_R)] \} \quad (16-166)$$

Estos resultados fueron obtenidos por Hiester e Vermeulen, *J. Chem. Phys.*, 16, 1087 (1948) y por Goldstein, *Proc. R. Soc. (London)*, A219, 151, 171 (1953). Houghton, *J. Phys. Chem.*, 67, 84 (1963), suministró una ecuación relacionada que se aplica a la cromatografía de dispersión axial limitada.

Los valores de T no primados se miden a partir de la iniciación del periodo de saturación, y los valores primados desde el principio del periodo de elución. Se puede demostrar que, para un valor grande de T_{sat} , estas ecuaciones se reducen a la forma correspondiente a la elución de un lecho completamente saturado. Estas soluciones se anexan a las ecuaciones (16-132) y (16-133) a $T^* = 0$, que corresponde al tiempo de paso del frente del fluido eluyente. Y se mantiene constante en dicho frente; pero X sufre por lo común una pequeña discontinuidad.

Para $R < 1$, a valores reducidos de T , la ecuación (16-165) se calcula aproximadamente aplicando la siguiente expresión:

$$X^{-1} = 1 + \exp[(1-R)N_R(1-T)] \quad (16-167)$$

y a valores elevados de T , por medio de la ecuación (16-58). Para $R > 1$, a valores bajos de T , la ecuación (16-165) se determina en forma aproxi-

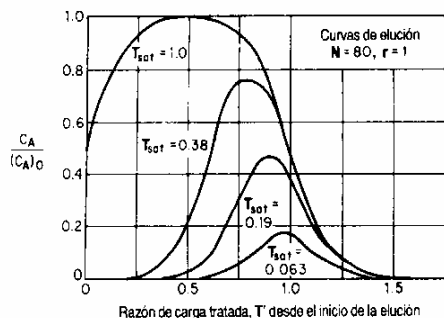


FIG. 16-33 Curvas de elución para diversos periodos de carga.

mada aplicando la ecuación (16-58) y, a valores elevados de T , por la ecuación (16-167).

En el caso de niveles de carga bajos, es decir, para valores reducidos de T_{sat} , el cromatograma se hace simétrico en torno a $T = 1/R$, para cualquier valor de R :

$$X = \frac{RT_{sat}\sqrt{N_R}}{2\sqrt{\pi}} \exp\left[-N_R(RT_m - 1)^2\right] \quad (16-168)$$

Esta ecuación se sigue de una derivación exacta para el equilibrio lineal que se menciona en la siguiente subsección debido a que el comportamiento de corto alcance de cualquier isoterma de factor de separación constante es también lineal. En este caso, $T_m = T' + 0.5T_{sat} = T - 0.5T_{sat}$. A cualquier valor de T , el valor más pequeño de X calculado a partir de estas tres relaciones tiende a ser el más correcto. Además, el área total bajo el cromatograma debe corresponder a la cantidad de carga:

$$\int X \, dT = T_{sat} \quad (16-169)$$

Equilibrio lineal y relación gaussiana La ecuación (16-149) da directamente la curva cromatográfica de la isoterma lineal. Si $X = 0$ para $x = x'$ y $X = 1$ para $x = x''$ siendo $T = T_2 + T''$, T_{sat} sustituye a T_2 y T'' reemplaza a T' , el resultado es:

$$X = J(N, NT) - J(N, NT') \quad (16-170)$$

La ecuación (16-170) se obtiene también a partir de la ecuación (16-165), si $R = 1$. Por tanto, la secuencia de saturación y elución se describen mediante la diferencia entre la curva de concentración para la saturación, principiando en $T = 0$ y continuando a lo largo del periodo de elución, y una segunda curva que representa un saturante no existente que principia en $T' = 0$. Boyd y colaboradores [*J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2836, 2849 (1947)], Stene [*Arkiv Kemi Mineral. Geol.*, **18**(18), (1945)], Vermeulen y Hiester [*Ind. Eng. Chem.*, **44**, 636 (1952)] y Glueckauf [*Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1540 (1955)] opinan que el cromatograma de la isoterma lineal es un trazo compuesto por las curvas de saturación y elución individuales. En la figura 16-33 se ilustra la transición de la saturación completa a la incompleta que especifica la ecuación (16-165), a $R = 1$ y $N_R = 80$, conforme se reduce progresivamente el valor de T_{sat} .

Es evidente que las dos curvas inferiores de la figura 16-33 son simétricas y que sus valores de X en cada valor de T siguen una razón constante. Estas curvas se ajustan mediante una distribución gaussiana cuando $N_R > 50$ y también cuando $T_{sat} < 0.5\sqrt{\pi/N_R}$. Utilizando la aproximación a la ecuación (16-125) con la función de error, Vermeulen y Hiester (*loc. cit.*) obtuvieron la relación gaussiana [ecuación (16-168)] para el caso en que $R = 1$. Obedeciendo a dicha ecuación, el pico se produce a $T_m = 1$ y la concentración asociada con el valor de pico se expresa como sigue:

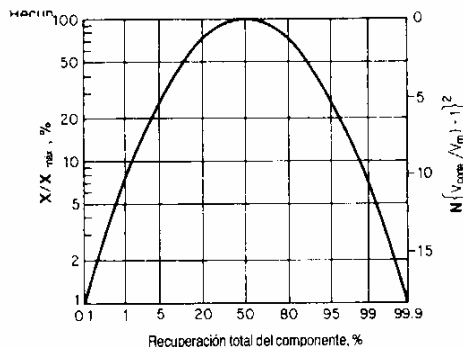


FIG. 16-34 Relación entre la concentración local del soluto y la recuperación integral, para una banda de soluto que obedece la distribución gaussiana.

$$\ln \frac{X}{X_{max}} = -\frac{1}{4} N (T_m - 1)^2 = -\frac{1}{4} N \left(\frac{V - V_{pico}}{V_{pico}} \right)^2 \quad (16-171)$$

Mayer y Tompkins [*J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2868 (1947)] y Matheson [correspondencia particular de la que informó Tompkins, *J. Chem. Educ.*, **26**, 92 (1949)], dieron el siguiente resultado de la etapa de equilibrio:

$$\ln \frac{X}{X_{max}} = -\frac{1}{2} N_c \frac{\Lambda + \varepsilon}{\Lambda} \left(\frac{V - V_{pico}}{V_{pico}} \right)^2 \quad (16-172)$$

A valores grandes de Λ , el número eficaz de contactos de equilibrio N_c es la mitad de la cantidad de unidades de reacción o unidades de transferencia N . Con esta adaptación, los resultados derivados por ambos métodos son idénticos y coinciden con la experiencia operacional.

La concentración instantánea de un componente en el efluente de la columna y la recuperación total de dicho componente en todas las porciones del efluente hasta ese momento, se asocian en este caso con suma facilidad. En la figura 16-34 se ilustra, por medio de una gráfica logarítmica de probabilidad, la relación entre la concentración relativa instantánea X/X_{max} y el porcentaje integrado de recuperación como se obtienen en las tablas de la función de error. Es más, en cálculos de diseño, es conveniente observar que los valores de J en la figura 16-18 representan directamente la recuperación a los valores respectivos de N y NT_m .

Los **cromatogramas experimentales** se obtienen a menudo como un conjunto de valores de concentración promedio para fracciones de flujo sucesivas. Para tales casos, en ocasiones es necesario deducir la curva continua de concentración correspondiente en función del tiempo o el volumen. El comportamiento gaussiano se corrobora haciendo una gráfica del porcentaje acumulativo de recuperación en función de V (o T) sobre coordenadas lineales de probabilidad; si la gráfica es una recta, se confirma el comportamiento gaussiano y los puntos de la gráfica servirán, junto con los puntos correspondientes de la figura 16-34, para construir la curva completa de X en función de V (o T). (Si la gráfica lineal de probabilidad es curva, seguirá siendo útil para hacer interpolaciones entre los puntos medidos. Los mismos datos se deben representar gráficamente como moles en función del volumen en coordenadas lineales, y las pendientes sucesivas a lo largo de esta curva darán las concentraciones instantáneas.)

Método de los momentos Un método de análisis matemático adaptado de la teoría de probabilidad, el análisis de momento, se aplicó a las curvas cromatográficas y a las de variación de concentraciones generadas por las funciones de un solo paso (que se pueden considerar como las integrales de los cromatogramas). Las bases de este método fueron sentadas por Schneider y Smith [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **14**, 762 (1968)] y por Suzuki y Smith [*Chem. Eng. Sci.*, **26**, 221 (1971)] y

las desarrollaron en *J.*, **9**, 115 (1975); **16**,

Diseño de separación más solutos basándose en la operación se deben ordenar:

1. Se selecciona la diferencia en la razón de separación α siendo V_{pico} proporcional a la concentración total o al nivel de elución.
2. La velocidad u ya sea molar o volumétrica prima o segunda.
3. La gama de valores de separación. El volumen de punto de corte entre los dos solutos $2V_1V_2/(V_1 + V_2)$. Por

$$\frac{V_{corte}}{V_1}$$

Si el coeficiente de separación α (171) demuestra que $1/(\alpha_2 + 1)^2$.

4. Para reducir el volumen de alimentación y aumentar la alimentación corte entre los dos solutos reducida se utiliza el

ADSORCIÓN N

En la adsorción de trazas, el calor liberado por las condiciones isotérmicas de concentración por químetro. El calor entre la condición de alimentación no cambia "término" y fue analizado por Gi et. al., en Schoen (ed. ques, Interscience, **1**, 54 (1962); Amundson **129** (1965); Meyer y Lee y Cummings, Chase, Gidasow y así como Rhee et. al. (1972); Pan y Basmajian, Ho y Pan, *Ind. Otros temas de interés constante [Pan, Ruthven, Garg y Cui término con varios *Chem. Process Des.* (1980); y Harwell a densación del soluto térmica [Friday y L. Por analogía con el balance diferencial*

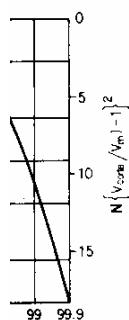


Fig. 16-17. Soluto y la recuperación fracción gaussiana.

$$\left(\frac{V_{pico}}{V_{corte}} \right)^2 \quad (16-171)$$

68 (1947)] y Matheson y Tompkins, *J. Chem. Ind. de la etapa de equi-*

$$\left(\frac{V_{pico}}{V_{corte}} \right)^2 \quad (16-172)$$

contactos de equilibrio acción o unidades de los derivados por amperencia operacional. mente en el efluente de la mente en todas las porción en este caso con r medio de una gráfica concentración relativa recuperación como se las más, en cálculos de de J en la figura 16-18 valores respectivos de

ienen a menudo como dio para fracciones de se necesario deducir la te en función del tiem se corrobora haciendo peración en función de lad; si la gráfica es una y los puntos de la grán tiones de la figura 16-34. ción de V (o T). (Si la siendo útil para hacer mismos datos se deben del volumen en cono lo largo de esta curva

e análisis matemático de momento, se aplicó n de concentraciones e se pueden considerar s bases de este método st. *Chem. Eng. J.*, 14, Sci., 26, 221 (1971)] y

las desarrollaron en detalle Carbonell, McCoy y Razavi [*Chem. Eng. J.*, 9, 115 (1975); 16, 211 (1978)].

Diseño de separaciones de trazas de soluto. Para separar dos o más solutos basándose en una línea de producción, las condiciones de operación se deben establecer normalmente obedeciendo al siguiente orden:

1. Se selecciona la composición de adsorbente que dé la mayor diferencia en la razón de separación A para distintos componentes, siendo V_{pico} proporcional a A para cada componente. Esta selección debe ir acompañada de una elección de temperatura, y de la concentración total o el nivel de presión.

2. La velocidad promedio de carga de la mezcla de alimentación, ya sea molar o volumétrica, se fija de acuerdo con el abastecimiento de materia prima o según la demanda del producto acabado.

3. La gama de valores de N necesaria para dar una extensión razonable de separación se determina partiendo de la ecuación (16-171). El volumen de punto de corte V_{corte} que representa una recuperación igual de dos solutos con los picos V_1 y V_2 , se expresa por medio de $2V_1V_2/(V_1 + V_2)$. Por lo tanto,

$$\frac{V_{corte} - V_1}{V_1} = \frac{V_2 - V_{corte}}{V_2} = \frac{V_2 - V_1}{V_1 + V_2} \quad (16-173)$$

Si el coeficiente de selectividad α_{21} se iguala a V_2/V_1 , la ecuación (16-171) demuestra que $\ln(X/X_{max})$ es proporcional al producto $N[(\alpha_{21} - 1)/(\alpha_{21} + 1)]^2$.

4. Para reducir el valor requerido de N al mismo tiempo que se aumenta la alimentación total de la columna, se fijan dos puntos de corte entre los dos picos, en donde la fracción intermedia de pureza reducida se utiliza como un **reciclo**.

5. Para determinar la longitud correspondiente de la columna, expresada como una razón respecto al diámetro de la partícula, se debe utilizar la figura 16-12. El número óptimo de Péclet para el flujo se acerca a 100 en el caso de líquidos y a 30 en el caso de gases, si lo que controla es la resistencia del lado del fluido, o un poco menos que estos valores si la resistencia del lado de la partícula es la que determina la velocidad. La caída de presión permisible influye en la selección del tamaño de la partícula y ayuda a determinar la longitud de la columna.

6. Cuando sólo se trata de separar unos cuantos solutos, éstos pueden ocupar sólo una porción pequeña del volumen total de la columna en cualquier instante dado. En tales casos, es factible mejorar la utilización de la resina, y el área y el volumen de lecho se reducen por medio de un **ciclaje múltiple**; dicho de otra manera, adsorbiendo una (o más) carga de alimentación adicional antes de completar la elución de la primera carga. De esta manera, el efluente se convierte en una sucesión casi continua de zonas de trazas.

7. Si la longitud de columna calculada es excesiva, se presenta la cuestión de si se deberá utilizar más de una columna. Las columnas en serie con un mínimo de retención de fluido entre ellas funcionan como segmentos de una sola columna. La regla general establece que no conviene volver a mezclar parcialmente los efluentes separados. La operación de columnas múltiples es favorable en dos situaciones independientes; la primera de ellas cuando se eliminaron solutos extraños en el paso inicial y sigue siendo necesario un fraccionamiento más preciso para separar las impurezas residuales. La segunda es cuando el soluto deseado es una fracción muy pequeña de la carga de alimentación total, y se necesita un cambio en la escala de operación para completar su recuperación y purificación. (Vermeulen y Hiester, *loc. cit.*, presentan un ejemplo de este caso.)

SISTEMAS MULTIVARIANTES: TRANSICIONES MÚLTIPLES

ADSORCIÓN NO ISOTÉRMICA (ADIABÁTICA)

En la adsorción de un componente gaseoso que no exista en forma de trazas, el calor liberado puede generar una desviación notable de las condiciones isotérmicas, de tal manera que se produce una variación de concentración parcial muy anticipada al tiempo normal casi estequiométrico. El calor desprendido crea una zona de meseta intermedia entre la condición de columna preexistente y la transición final a la alimentación no cambiada, a una temperatura más elevada (un "cromatograma" térmico) y una captación de equilibrio reducido. Este caso fue analizado por Grayson, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 41 (1955); Lightfoot *et al.*, en Schoen (ed), *New Chemical Engineering Separation Techniques*, Interscience, New York, 1962; Lcavitt, *Chem. Eng. Prog.*, 58(8), 54 (1962); Amundson, Aris y Swanson, *Proc. R. Soc. (London)*, A286, 129 (1965); Meyer y Weber, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 13, 457 (1967), y Lee y Cummings, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 63(74), 42 (1967); Chase, Gidaspo y Peck, *ibid.*, 65(92), 91 (1969); 65(96), 34 (1969); así como Rhee *et al.* *Chem. Eng. J.*, 1, 241, 279 (1970); 3, 22, 121 (1972); Pan y Basmdjian, *Chem. Eng. Sci.*, 26, 45 (1971); y Basmdjian, Ho y Pan, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 14, 328 (1975). Otros temas de interés incluyen el comportamiento adiabático con patrón constante [Pan y Basmdjian, *Chem. Eng. Sci.*, 22, 285 (1967)] y Ruthven, Garg y Crawford, *ibid.*, 30, 803 (1975)]; la adsorción no isotérmica con varios mecanismos de velocidad [Cooney, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 13, 368 (1974); Basmdjian, *ibid.*, 19, 137 (1980); y Harwell *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 2287 (1980)]; y la condensación del soluto en lechos de adsorción durante la regeneración térmica [Friday y LeVan, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 28, 86 (1982)].

Por analogía con la ecuación (16-48) sin el término de la dispersión, el balance diferencial de entalpía se puede expresar como:

$$\frac{\partial(fh_f)}{\partial v} + \frac{\partial h_p}{\partial V} + \epsilon \frac{\partial h_f}{\partial V} = 0 \quad (16-174)$$

$$\text{con } h_p = (C_p + C_p \rho_b q) \theta - (-\Delta H) \rho_b q \quad (16-175)$$

$$h_f = C_f \theta \quad (16-176)$$

En este caso, C_p es la capacidad calorífica del sorbente, exclusivamente, por unidad de volumen empacado y C_p representa la capacidad calorífica molar del soluto. C_f es la capacidad calorífica del fluido y del soluto contenido por unidad de volumen de fluido. θ es la temperatura, relacionada con un valor de referencia T_K (p. ej., la temperatura de entrada a la columna, en la etapa de salida). $(-\Delta H)$ es el calor molar total de la adsorción a la concentración q y a una temperatura $\theta = 0$. Por último, f representa la razón de la velocidad de flujo local con respecto a la velocidad de flujo a la entrada de la columna.

El método utilizado para resolver los balances acoplados de materia y entalpía aprovecha las similitudes distintivas que existen entre dichos balances. De hecho, las entalpías son análogas a las concentraciones y el problema es bivalente, en forma similar a la adsorción isotérmica de dos componentes. La aplicación del método de las características (véase la subsección "Métodos numéricos") a las ecuaciones (16-48) y (16-174) da la relación diferencial para una transición gradual:

$$TA = \rho_b \frac{dq}{d(fc)} = \frac{dh_p}{d(fh_f)} \quad (16-177)$$

Una ecuación similar, en la que las derivadas se reemplazan por diferencias se aplica para el caso de una transición abrupta.

Para obtener los perfiles de concentración y temperatura se supone que las dos transiciones son graduales y la ecuación (16-177) se resuelve a lo largo de cada trayectoria, comenzando en los puntos terminales

respectivos; la condición inicial del lecho para la transición corriente abajo, y la condición de alimentación para la transición corriente arriba. Si cualquiera de las dos soluciones no dan por resultado la evolución en forma continua en la dirección esperada para dicha trayectoria o trayectorias se utiliza la ecuación de diferencias. Las dos trayectorias deben cruzarse, para dar la composición y temperatura de la meseta central.

Se puede desarrollar un modelo aproximado al utilizar las capacidades caloríficas medias constantes C_{pm} y C_{fm} , un calor medio de adsorción y una velocidad constante de flujo volumétrico, en la ecuación (16-177) que, en consecuencia, se transforma en

$$T\Lambda = \rho_b \left(\frac{\partial q}{\partial c} + \frac{\partial q}{\partial \theta} \frac{d\theta}{dc} \right) = \frac{C_{pm}}{C_{fm}} - \frac{(-\Delta H)_{ad}\rho_b}{C_{fm}} \left(\frac{\partial q}{\partial \theta} + \frac{\partial q}{\partial c} \frac{dc}{d\theta} \right) \quad (16-178)$$

Las derivadas $\partial q/\partial c$ y $\partial q/\partial \theta$ dependen exclusivamente de las condiciones del equilibrio de adsorción. Al resolver para $dc/d\theta$, por medio de la ecuación cuadrática, se obtiene:

$$dc/d\theta = [-b \pm (b^2 - 4ad)^{0.5}]/2a \quad (16-179)$$

$$\text{con } a = [(-\Delta H)_{ad}\rho_b/C_{fm}]\partial q/\partial c \quad d = \rho_b\partial q/\partial \theta$$

$$b = [\rho_b\partial q/\partial c] - [C_{pm}/C_{fm}] + [(-\Delta H)_{ad}\rho_b/C_{fm}]\partial q/\partial \theta$$

El signo positivo corresponde a la transición corriente o aguas abajo y el signo negativo a la transición aguas arriba. Por consiguiente, la ecuación (16-178) se puede integrar en el intervalo de una transición gradual al utilizar incrementos pequeños de θ o c . Para este modelo con una transición abrupta, la ecuación (16-177), con las modificaciones adecuadas, se puede reexpresar en forma de diferencias. Dos trayectorias de resolución pasan por cada uno de los puntos de composición y debe tenerse cuidado para seleccionar la trayectoria correcta.

Ejemplo 6: Adsorción adiabática de vapor en la regeneración térmica de un lecho fijo de carbón activado En este caso, los procesos analizados utilizan benceno como soluto y nitrógeno como portador. La presión total del sistema es 10 atm. (Se ha realizado un análisis amplio de este sistema, que incluye un estu-

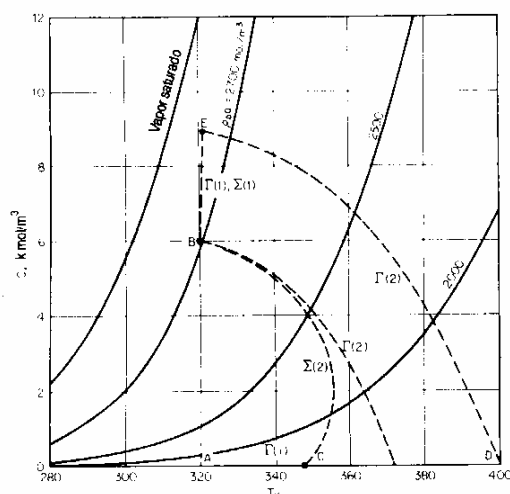


FIG. 16-35 Trayectorias de las transiciones de equilibrio local, en una gráfica de c contra T_K , para la adsorción adiabática y la regeneración térmica. Para convertir kilogramos-mol por metro cúbico en libras-mol por pie cúbico, multiplíquese por 6.243×10^{-2} ; $^\circ R = 9/5 K$.

dio de coadsorción de ciclohexano; véase Rhee *et. al.*, Harwell *et. al.* y Friday y Le Van, todos citados anteriormente.) Las condiciones isotérmicas y físicas son:

$$\rho_b q = \rho_b Q K c / (1 + K c)$$

$$\rho_b Q = 2750 \text{ mol/m}^3$$

$$K = 3.88 \times 10^{-8} (T_{Kt} + \theta)^{0.5} \exp [5250 / (T_{Kt} + \theta)] \text{ m}^3 / (\text{mol} \cdot K^{1/2})$$

$$C_{pm} = 850 \text{ kJ/(m}^3 \cdot K)$$

$$C_{fm} = 11.3 \text{ kJ/(m}^3 \cdot K)$$

$$(-\Delta H)_{ad} = 43.5 \text{ kJ/mol}$$

$$T_{Kt} = 320 \text{ K}$$

$$c_{ref} = 6 \text{ mol/m}^3$$

Con base en la isoterma, $\rho_b q_{ref} = 2701 \text{ mol/m}^3$, se obtiene un valor para $A = 450$. En las figuras, $\Gamma(k)$ y $\Sigma(k)$ simbolizan las transiciones gradual y abrupta, respectivamente, con $k = 1$ para la transición aguas abajo y $k = 2$ para la transición aguas arriba.

Adsorción adiabática. Un lecho inicialmente limpio en $\theta = 0$ se alimenta con una corriente de entrada en $\theta = 0$ y $c = c_{ref}$. En las figuras 16-35 y 16-36 se muestra la construcción de las trayectorias de equilibrio. La transición (1) comienza en el punto A, o sea, en la condición inicial del lecho. Ya que $\partial q/\partial \theta = 0$ en este caso $dc/d\theta = 0$, la ecuación (16-178) se simplifica a $T = C_{pm}/(A C_{fm}) = 0.167$ que indica la presencia de una onda térmica pura, a lo largo del eje $c = 0$, en la figura 16-35, es decir, la gráfica de c contra θ , o "isostérica". La segunda transición comienza en el punto B, la condición de alimentación; se prueba una transición (2) pero falla y, en consecuencia, se calculan y grafican las curvas $\Sigma(2)$ en ambas figuras. Las curvas $\Gamma(1)$ y $\Sigma(2)$ se cruzan en el punto C, donde $\theta = 28^\circ$. En la figura 16-37 se muestran las curvas de variación de temperatura y concentración.

Regeneración térmica. Un lecho que inicialmente se encuentra en las condiciones de referencia se regenera con benceno libre de nitrógeno, en $\theta = 80^\circ$. La condición de alimentación, punto D, proporciona una transición (2) satisfactoria. La condición inicial, punto B, da por resultado una trayectoria $\Gamma(1)$ que viola el criterio de la pendiente y, por consiguiente, se determina una transición abrupta $\Sigma(1)$, que apenas si difiere de $\Gamma(1)$. Las trayectorias $\Sigma(1)$ y $\Gamma(2)$ se cruzan en el punto E, donde $\theta = 0.8^\circ$, $c = 8.93 \text{ mol/m}^3$, y $\rho_b q = 2716 \text{ mol/m}^3$; en este caso, la carga de la fase sólida es mayor que la inicial. Las curvas de variación de temperatura y concentración aparecen en la figura 16-38, con la transición $\Sigma(1)$ que sale del lecho en $T = 0.011$. La transición (2) comienza en $T = 0.169$, pero la regeneración no termina [con base en la ecuación (16-178) en $\theta = 80^\circ$] hasta $T = 2.38$.

Las trayectorias de las transiciones pueden (con una temperatura inicial menor de lecho, una carga inicial más elevada o una mayor temperatura de regeneración) unirse con la curva de vapor saturado, en la figura 16-35, en vez de cruzarse debajo de dicha curva. Para este caso, en el lecho se condensa el benceno y el vapor de salida está saturado durante parte de la regeneración.

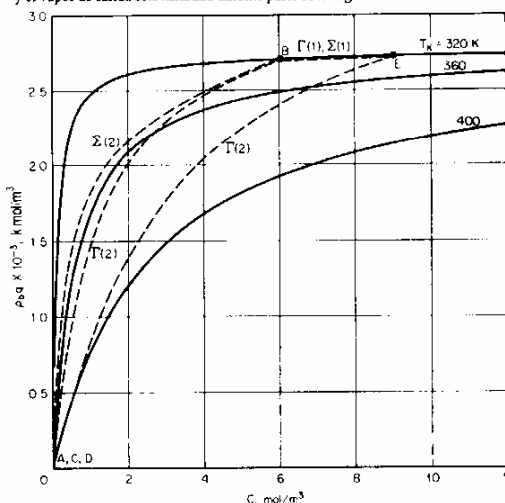


FIG. 16-36 Trayectorias de las transiciones en el plano isotérmico para la adsorción adiabática y la regeneración térmica. Para convertir kilogramos-mol por metro cúbico en libras-mol por pie cúbico, multiplíquese por 6.243×10^{-2} ; $^\circ R = 9/5 K$.

DESIONIZACI

Proporciones es

Dos resinas de tipo zar juntas, de mane desplazamiento de Este método se util Cantidades iguales concentraciones, o parados de los pasc combinado. (Excep y base débil o en ex

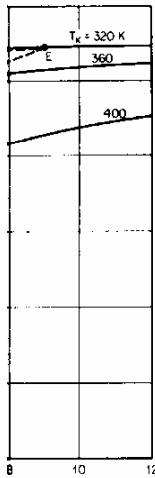
A menudo, el coi la resistencia del la mente bajas de alin

Farwell et al. y Friday y
isotérmicas y físicas son:

$$r_{K1} + \theta) \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K}^{1/2})$$

se un valor para $A = 450$.
adual y abrupta, respec-
para la transición aguas

en $\theta = 0$ se alimenta con
16-35 y 16-36 se muestra
transición (1) comienza en el
e $\partial q/\partial \theta = 0$ en este caso
 $kC_{\infty} = 0.167$ que indica
 $c = 0$, en la figura 16-35,
nda transición comienza
una transición $\Gamma(2)$ pero
s $\Sigma(2)$ en ambas figuras.
 $\theta = 28^\circ$. En la figura 16-37
concentración.
se encuentra en las con-
nitrógeno, en $\theta = 80^\circ$. La
transición $\Gamma(2)$ satisfactori-
ayectoria $\Gamma(1)$ que viola
na una transición abrupta
l) y $\Gamma(2)$ se cruzan en el
 mol/m^3 ; en este caso, la
s de variación de tempera-
transición $\Sigma(1)$ que sale
 $\theta = 0.169$, pero la regene-
 $\theta = 80^\circ$ hasta $T = 2.38$.
temperatura inicial me-
temperatura de regene-
figura 16-35, en vez de
se condensa el benceno
meración.



ilano isotérmico para la
convertir kilogramos-mol
fuese por 6.243×10^{-2} ;

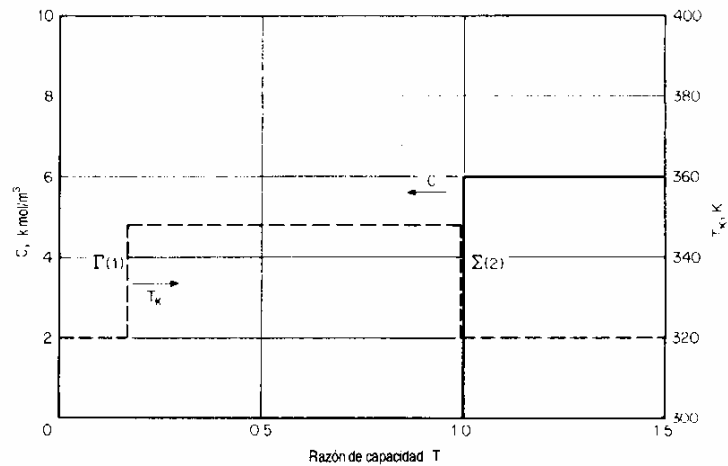


FIG. 16-37 Curvas de la variación de concentración para la adsorción adiabática. Para convertir kilogramos-mol por metro cúbico en libras-mol por pie cúbico, multiplíquese por 6.243×10^{-2} ; $^\circ\text{R} = 9/5 \text{ K}$.

DESIONIZACIÓN CON LECHO MIXTO

Proporciones estequiométricas de las resinas aniónica y catiónica
Dos resinas de tipo opuesto, una ácida y otra alcalina, se pueden utilizar juntas, de manera que las sales se sorban en forma irreversible, con desplazamiento de iones H^+ y OH^- , que se neutralizan mutuamente. Este método se utiliza mucho para la producción de agua "ultrapura". Cantidades iguales de resina dan por resultado una sola variación de concentraciones, con la neutralización supeditada a los equilibrios separados de los pasos de intercambio, de manera que $R = 0$ para el paso combinado. (Excepto para las combinaciones de resinas de ácido débil y base débil o en concentraciones que se aproximan a 10^{-7} M .)

Amenudo, el comportamiento de la velocidad está determinado por la resistencia del lado del fluido, debido a las concentraciones normalmente bajas de alimentación. En este caso, las velocidades eficaces de

transferencia de masa son comparables con las de una sola resina, a la misma velocidad superficial del fluido y, por lo general, se aplica la tabla 16-7, partida 1G. [Frish y Kunin, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 6, 640 (1960) proporcionan los datos de cálculos para este caso.] Las resinas no porosas de ácido débil o base débil amplían el intervalo en el que controla la difusión en la partícula. En el último caso, si la resina ácida (o básica) es la más lenta, un pulso temporal de pH aproximadamente de 0.5 unidades más altas (o más bajas) que 7 ocurre durante la primera parte de la curva de variación de concentraciones y un pulso de aproximadamente 0.5 unidades más bajas (o más altas) ocurre a medida que se aproxima el estado de saturación total.

Proporciones no estequiométricas de las resinas Si la resina catiónica (o aniónica) se encuentra en exceso, una variación de la concentración de la solución medianamente ácida (alcalina) antecede la llegada de la composición de alimentación. Por lo general, la transi-

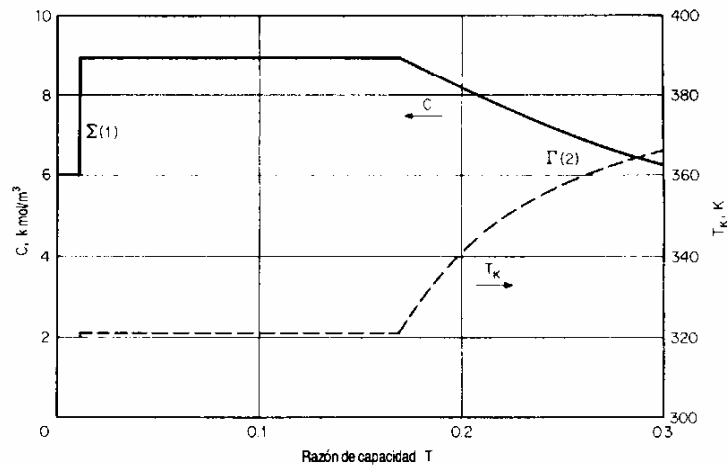


FIG. 16-38 Curvas de la variación de concentración para la regeneración adiabática. Para convertir kilogramos-mol por metro cúbico a libras-mol por pie cúbico, multiplíquese por 6.243×10^{-2} ; $^\circ\text{R} = 9/5 \text{ K}$.

ción de agua desionizada a solución no neutra se caracteriza por un valor de $R = 0$; la transición aguas arriba no está acoplada y, por consiguiente, muestra un valor separado ácido a sal (o alcali a sal) de R que puede hacer que la transición de equilibrio sea abrupta o gradual.

OPERACIONES BIVARIANTES DE TRES COMPONENTES

El planteamiento aquí presentado se restringe a una columna con *presaturación uniforme y composición constante en la alimentación*. Como se explicó con anterioridad, la sorción de dos componentes en una columna de esta índole produce por lo común una sola transición. En un sistema de n componentes, en condiciones constantes de operación se presentan casi siempre $n - 1$ transiciones, que intervienen entre n zonas de desplazamiento de composición constante (zonas de meseta) dentro de la columna. El conjunto de transiciones se determina aplicando criterios de estequiometría y equilibrio, casi siempre en la forma de la teoría de equilibrio local que considera que las fases estacionarias y en movimiento están en equilibrio en cada punto separado dentro de la columna.

Una transformación de las variables de concentración reportada por Helfferich y Klein ("Referencias Generales"), conduce a una predicción cuantitativa del comportamiento de equilibrio del **factor de separación constante** y sistemas tipo Langmuir de cualquier número de componentes, para cualquier historial de composición de la alimentación y perfil de presaturación de la columna. Rhett, Aris y Amundson, *Philos. Trans. Soc.*, **267A**, 419-455 (1970) presentaron un estudio relacionado muy amplio sobre estos sistemas.

Acción de masas u otros equilibrios En el caso de propiedades de equilibrio arbitrarias que no sean equivalentes a factores de separación constantes, los cálculos disponibles hoy se limitan primordialmente a sistemas de tres componentes. En el aspecto en que se ha logrado un mayor desarrollo es en sistemas de intercambio iónico con isoterma por cada par de solutos, basadas en relaciones ideales de la acción de masas, en una forma general equivalente a la ecuación (16-13a):

$$(y_1/x_1)^{v_1} (x_2/y_2)^{v_2} = K_{12} \quad (16-180)$$

en donde i y j son dos especies iónicas intercambiables cualesquiera del sistema, y v_i y v_j son valencias. Para este tipo de sistemas, las trayectorias de la composición en transiciones graduales se calcula como se especifica a continuación.

Para el caso más general, el punto inicial se encuentra en el interior del diagrama de composición (Fig. 16-6), con las coordenadas x_1, x_2, x_3 (cada una de las cuales $\neq 0$). Los valores de equilibrio correspondientes y_1, y_2, y_3 , se determinan en primer lugar y, después, se obtienen dos valores de T basándose en la expresión:

$$T = \frac{b \pm (b^2 - 4ac)^{0.5}}{2a} \quad (16-181)$$

$$\begin{aligned} a &= (v_1 y_1 + v_2 y_2 + v_3 y_3) x_1 x_2 x_3 \\ b &= (v_2 x_2 + v_3 x_3) x_1 y_2 y_3 + (v_1 x_1 + v_3 x_3) x_2 y_1 y_3 + \\ &\quad (v_1 x_1 + v_2 x_2) x_3 y_1 y_2 \\ c &= (v_1 x_1 + v_2 x_2 + v_3 x_3) y_1 y_2 y_3 \end{aligned}$$

El elemento infinitesimal de una trayectoria de composición en la cercanía del punto que se está considerando, se expresa ahora mediante la razón de los cambios en las concentraciones de dos de las especies, como sigue:

$$\frac{dx_i}{dx_k} = \frac{dy_i}{dy_k} = \frac{v_i x_i y_i}{v_k x_k y_k} \frac{Tx_k - y_k}{Tx_i - y_i} \quad (16-182)$$

Puesto que hay dos valores de T , esta razón cuenta con dos valores, de modo que las dos trayectorias de composición pasan por cada punto de un diagrama de composición. Ya que las transiciones se enumeran de corriente arriba a corriente abajo, el mayor valor de T corresponde a la transición 1,2 (adyacente a la composición de alimentación) y el más

pequeño de T a la transición 2,3 (adyacente a la composición preexistente del sólido). [La ecuación (16-181) se obtiene de la ecuación (16-182) por medio de la ecuación (16-192), como se expone a continuación.]

En una de las **fronteras** del diagrama de composición en donde $x_i = 0$ y $y_i = 0$, se da un valor de T asociado con un segundo componente j :

$$T = \left[K_{ij} \left(\frac{y_j}{x_j} \right)^{v_j} \right]^{1/v_i} \quad (16-183)$$

El otro valor de T basado tan sólo en los componentes j y k , es:

$$T = \frac{y_j y_k v_j x_k + v_k x_j}{x_j x_k v_j y_j + v_k y_k} \quad (16-184)$$

En un vértice, con $x_i = 1$ y $y_i = 1$, los dos valores de T son:

$$T = K_{ji}^{v_i/v_j} \quad T = K_{ji}^{v_j/v_i} \quad (16-185)$$

Para calcular la trayectoria correspondiente a la selección apropiada de la transición y, por tanto, del valor de T , se escoge arbitrariamente una pequeña diferencia finita δx_k (positiva o negativa). La diferencia correspondiente δy_k es $T \delta x_k$. Por consiguiente, la diferencia finita correspondiente a un segundo soluto (p. ej., i) es $\delta x_i = (\delta x_i / \delta x_k) \delta x_k$, con la derivada especificada por la ecuación (16-182). De la misma manera $\delta y_i = T \delta x_i$ y $\Sigma(\delta x_i)$ y $\Sigma(\delta y_i)$ son cero. Estos incrementos ubican una nueva composición y, con ello, un nuevo valor de T . Así, pues, este cálculo de la diferencia finita se debe repetir hasta determinar una extensión suficiente de la trayectoria. (A partir de un vértice o una esquina, las únicas trayectorias son las fronteras o los límites.)

En la figura 16-39 se muestran unas trayectorias de composición típicas. Las flechas señalan las direcciones de valores decrecientes de T ; un cambio de composición en la dirección de una flecha corresponde a una transición gradual. (En principio, excepto para un valor constante de α , se puede presentar una inversión de selectividad entre dos especies en una trayectoria en la cual α_{ij} pasaría por 1; este comportamiento es poco frecuente y, para mayor sencillez, no se verá aquí.) La ruta $P_1 P_2 P_3$ indica la secuencia de las concentraciones que ocurrirán en una columna que recibe una alimentación correspondiente a P_1 y que está presaturada con la composición P_3 . La secuencia de composición $P_1 P_2$ ocurre en la transición corriente arriba, y la secuencia $P_2 P_3$ en la transición corriente abajo. P_2 que se determina como la intersección de las trayectorias de composición que principian en P_1 y P_3 , es la composición de la zona de meseta ubicada entre las transiciones. [Este resultado no se aplica en forma exacta cuando cualquiera de las transiciones es abrupta, excepto en el caso de tener un factor de separación constante. Klein, Tondeur y Vermeulen (*Advan. Chem. Eng.*, **2**,

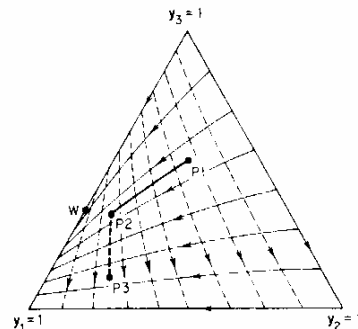


FIG. 16-39 Ejemplo del reticulado de composición-trayectoria correspondiente a un sistema de intercambio iónico de tres componentes, regido por el equilibrio de acción de masa. Las líneas continuas representan las trayectorias 1,2 y las punteadas las trayectorias 2,3, (corriente arriba y corriente abajo, respectivamente). (Fuente: Tondeur.)

147-208 (1958) explícitamente para una transición de equilibrio con factores de separación constante. La composición de la alimentación correspondiente a la ecuación (16-18) es la meseta de alimentación. La transición 1,2 de la meseta de alimentación conduce a la trayectoria 1,2, y si son

siendo x

Las y de meseta son (16-24) a (16-26)]. Las reglas que se dan en abruptas o graduales (16-62) y, si son la ecuación (16-182,

en donde C es C_1 para después de corroborar las relaciones de concentración y más transiciones).

Es fácil hacer cálculos constantes en una grilla presente en la figura 16-6 trayectoria de composición 13 se localiza

$$(x_1)_w = \frac{\alpha_1}{\alpha_2}$$

Cada una de las dif. intersección con el vértice del compuesto 3 y el 2, a lo largo de 1,2 que pasa por la gran rapidez. Así mismo la intersección de borde vértice del compuesto de entre los vértices que pase por la comp. trayectorias respectivas de meseta int.

Parámetros para gradual y si su equilibrio constante k para todos los composiciones de meseta análogas a la ecuación

y

en donde $x_i = x_i' + X_i$ = $T''/T = T'/T$; y T

composición preexistente de la ecuación no se expone a conti-

posición en donde $x_i =$ gundo componente j :

$$(16-183)$$

entes j y k , es:

$$(16-184)$$

de T son:

$$(16-185)$$

la selección apropiada (arbitrariamente gativa). La diferencia a diferencia finita $dx_i = (dx_i/dx_k) dx_k$, con i . De la misma manera dx_k ubican una nueva T , pues, este cálculo de T una extensión su- una esquina, las úni-

rias de composición diores decrecientes de una flecha corresponden para un valor consecutivo entre dos por 1; este comportamiento, no se verá aquí.) La acciones que ocurrirán correspondiente a P_1 y secuencia de compo- a, y la secuencia P_2P_3 una como la intersección en P_1 y P_3 , es entre las transiciones. ndo cualquiera de las ner un factor de separación. *Chem. Eng.*, 2,



n-trayectoria correspondientes, regido por el presentan las trayectorias y corriente abajo, respec-

147-208 (1958) explicaron la estimación de la trayectoria y la intersección para una transición abrupta.]

Equilibrio con factor de separación constante En el caso de factores de separación constante ($v_i = v_j = v_k$), las trayectorias de composición se convierten en líneas rectas y el cálculo se simplifica en forma correspondiente. Cuando se conoce el valor de $T (= T_1)$ gracias a la ecuación (16-181), para el punto en que la trayectoria abandona la meseta de alimentación, la ecuación (16-182), en las condiciones de la meseta de alimentación proporciona la pendiente $C_1 (= dx_i/dx_k)$ para la transición 1,2. De la misma manera, el valor T en el cual la trayectoria 2,3 se aparta de la meseta de presaturación, mediante la ecuación (16-182) conduce a la pendiente $C_3 (= dx_i/dx_k)$ para la transición 2,3. Las trayectorias se cortan en la composición de la meseta 2:

$$x_{k2} = \frac{C_1 x_{k1} - C_3 x_{k3} + x_{k3} - x_{k1}}{C_1 - C_3} \quad (16-186)$$

$$\text{siendo} \quad x_{k2} = x_{k1} + C_1(x_{k2} - x_{k1}) \quad (16-187)$$

Las y de meseta son valores de equilibrio [cótense las ecuaciones (16-24) a (16-26)]. Luego, cada transición se verifica aplicando las reglas que se dan en la siguiente subsección, a fin de determinar si son abruptas o graduales. Si son abruptas, se aplica una vez más la ecuación (16-62) y, si son graduales, la trayectoria se calcula por medio de la ecuación (16-182) expresada en la siguiente forma:

$$T = \left(\frac{C x_{k1} - x_{k1}}{C y_{k1} - y_{k1}} \right) \left(\frac{y_{k1}}{x_{k1} x_{k2}} \right) \quad (16-188)$$

en donde C es C_1 para la trayectoria 1,2 o C_3 para la trayectoria 2,3. Después de corroborar si las transiciones son abruptas o graduales e introducir las relaciones de equilibrio, se conocen por completo los perfiles de concentración y el comportamiento de la variación de ésta (mesetas más transiciones).

Es fácil hacer cálculos gráficos para un caso de factor de separación constante en una gráfica de valores x o valores y , como la que se presenta en la figura 16-6 o 16-39, puesto que todos los contornos de la trayectoria de composición son lineales. El punto de vertiente en el borde 13 se localiza por medio de la relación:

$$(x_1)_W = \frac{\alpha_{12} - 1}{\alpha_{13} - 1} \quad \text{o} \quad (y_1)_W = \frac{1 - \alpha_{21}}{1 - \alpha_{31}} \quad (16-189)$$

Cada una de las diferentes trayectorias de composición 1,2 tiene una intersección con el borde 13 a la misma distancia fraccional entre W y el vértice del componente 1 como su otra intersección entre el vértice 3 y el 2, a lo largo del borde 32; de manera que la trayectoria correcta 1,2 que pasa por la composición de la alimentación P_1 se encuentra con gran rapidez. Asimismo, cada una de las trayectorias 2,3 tiene una intersección de borde 12 a la misma distancia fraccional entre W y el vértice del componente 3, como su otra intersección a lo largo del borde entre los vértices 1 y 2. Por ende, es factible construir una trayectoria que pase por la composición del presaturante P_3 . La intersección de las trayectorias respectivas que pasan por P_1 y P_3 proporciona la composición de meseta intermedia P_2 .

Parámetros para transiciones individuales Si una transición es gradual y si su equilibrio se describe por medio de factores de separación constante los valores X y Y de equilibrio local son idénticos para todos los componentes (calculados en relación con las dos composiciones de meseta adyacentes) y se expresan a través de relaciones análogas a la ecuación (16-58):

$$X = \frac{R - \sqrt{RT}}{R - 1} \quad (16-190)$$

$$Y = \frac{\sqrt{RT/T} - 1}{R - 1} \quad (16-191)$$

en donde $x_i = x_i' + X(x_i' - x_i)$ y, en forma similar, para y_i ; $R = (T^*/T)^{1/2} = T^*/T = T/T^*$; y T^* (o T') es la raíz apropiada de la ecuación de T

basada en la ecuación (16-182), que se aplica a la meseta ubicada inmediatamente corriente arriba (o corriente abajo):

$$\sum_{i=1}^n v_i \frac{x_i y_i}{x_i T - y_i} = 0 \quad (16-192)$$

Para factores de separación constante, los valores de v_i son todos iguales y, por consiguiente, se eliminan. Como sucede en el comportamiento de dos componentes, $T^* \leq T' \leq R \leq 1$ es el criterio que debe aplicarse a una transición abrupta.

Estos parámetros son útiles para clasificar el tipo de cada transición de componentes múltiples, así como para ubicar sus valores de R y T . Después se puede aplicar un análisis cinético, en el que se adopta una sola N (o D), para describir todas las especies presentes en cualquier transición. Con frecuencia, N tendrá el mismo valor para cada transición en una corrida determinada. Las consideraciones de índole cuantitativa sobre los fenómenos de velocidad en las obras publicadas se han aplicado mejor a las transiciones individuales [Dranoff y Lapidus, *Ind. Eng. Chem.*, 50, 1648 (1958); 53, 71 (1961). Cooney y Lightfoot, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 5, 25 (1966). Clazie et al. (Véase "Referencias Generales"). Cuando se observa que dos transiciones se sobreponen, su comportamiento combinado se puede estimar cualitativamente o calcular por medio de los métodos numéricos explícitos o implícitos.

OPERACIONES DE MULTICOMPONENTES

En general, las diversas especies se indican con las letras A, B, C... o los números 1, 2, 3... siguiendo un orden de afinidad decreciente con el adsorbente. Cuando las afinidades relativas no se identifican, las especies individuales se representan con las letras $i, j, k...$

Regla del alfabeto y regla de la pendiente Si los valores computados T para cualquier número de componentes a lo largo de la trayectoria de una transición aumentan conforme las concentraciones se alejan de los de la meseta anterior (corriente abajo) y se acercan a los de la meseta siguiente (corriente arriba), la transición calculada es real y, por lo tanto, gradual. Si los valores T aumentan en dirección inversa, la transición calculada es ficticia y, por tanto, abrupta [compárense las ecuaciones (16-56) y (16-62)]. En muchos casos, el tipo de transición se identifica antes de hacer los cálculos aplicando las dos reglas de predicción que se enuncian en los siguientes párrafos. En esta exposición, el componente A es el que está más firmemente sujeto, B es el que le sigue y así sucesivamente.

La **regla del alfabeto** estipula que la concentración de A puede llegar a cero sólo en la transición 1,2 (primero desde el extremo corriente arriba, de donde es el último en salir en el efluente); el componente B en las transiciones 1,2 o 2,3; el componente C en las transiciones 2,3 o 3,4, etc.

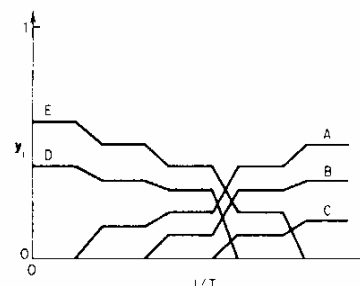


FIG. 16-40 Perfiles de concentración típicos para una columna con equilibrio local, presaturada con los componentes A, B, C, que se alimenta con una dosificación que contiene los componentes D y E.

La regla de la pendiente se refiere a la pendiente de una concentración de componente en la dirección corriente abajo o dentro de la columna; dicho de otra manera, a dx_i/dU o dy_i/dU , en donde $U = 1/T$. Según la regla de la pendiente, las pendientes graduales de los perfiles de concentración del componente A en la transición 1,2 (en el punto más alejado corriente arriba), de los componentes A y B en la transición 2,3, etc., son positivas y todas las otras pendientes graduales son negativas. En cualquier transición, esto significa que la dirección de cambio de la concentración de todos los componentes se igualará o no con las pendientes de perfil que se acaban de indicar para los componentes respectivos. Si las direcciones son iguales, la transición es gradual; de otra manera, es abrupta. [Si se presenta una inversión de selectividad, como se mencionó en la sección "Operaciones bivalentes de tres componentes" se deben tomar precauciones al aplicar estas reglas: véanse Helfferich y Klein (en Referencias Generales)] y Tondeur, *Chem. Eng. J.*, 1, 337 (1970).]

La aplicación de estas dos reglas se ilustra en la figura 16-40 para una columna presaturada con los componentes A, B, C y en donde la solución de alimentación contiene los componentes D y E. Según la regla del alfabeto, las concentraciones de los componentes A y E se hacen cero en las transiciones 1,2 y 4,5, respectivamente; de acuerdo con la regla de la pendiente, estas transiciones son graduales. La regla del alfabeto permite que el componente B desaparezca en la transición 1,2 ó 2,3. Si B se desvaneciera en la transición 1,2, la regla de la pendiente indica que esta transición sería abrupta, lo cual no sucede. Por tanto, B debe desaparecer en la transición 2,3 que, como indica la regla de la pendiente, es gradual. Siguiendo un razonamiento similar, se observa que C y D desaparecen en la transición 3,4 que también es gradual.

Sorción y desorción frontal Si se tiene una dosificación o alimentación que contiene varios componentes y se introduce en forma continua en una columna presaturada con un solo componente distinto, se forman zonas de meseta que reflejan el hecho de que cuando más firmemente se tenga una especie, tanto más lento será su avance a lo largo de la columna. En una operación "normal", el componente presaturante (póngase por caso el componente H) tiene la afinidad más baja. Entonces, la nueva zona de meseta que se encuentra más alejada corriente abajo (la primera en salir después de la zona de presaturación) contendrá sólo G; la siguiente, F y G, etc. De la misma manera, contando desde el extremo corriente arriba, sólo A desaparecerá en la transición 1,2; B en la transición 2,3, etc. En este caso, todas las transiciones serán abruptas. Sea cual fuere el número de componentes, las localizaciones de las transiciones sucesivas y las composiciones de las zonas de mesetas subsiguientes se calculan a partir del extremo corriente arriba, como se ilustrará a continuación.

Los balances integrales de materia para transiciones sucesivas, en la situación normal, se reducen, por ejemplo, a:

$$\bar{T}_{12} = y_{A1}/x_{A1} \quad \bar{T}_{23} = y_{B2}/x_{B2} \quad \dots \quad \bar{T}_{78} = y_{G7}/x_{G7} \quad (16-193)$$

en donde los subíndices de $\bar{T}$ denotan las zonas de meseta adyacentes a la transición, y los segundos subíndices de x y y denotan la zona de meseta adyacente conocida. La composición de cada zona de meseta sucesiva corriente abajo se calcula basándose en relaciones de equilibrio, junto con los balances integrales de materia para el resto de los componentes,

$$(y_{i,j-1} - y_i)/(x_{i,j-1} - x_i) = \bar{T}_{j-1,j} \quad (16-194)$$

en donde x_i y y_i son las concentraciones desconocidas del componente i en la zona de meseta j. Para mayor conveniencia se adopta la designación alternativa $i = 1, 2, \dots$ para $i = A, B, \dots$

En sistemas con equilibrio de acción de masas, la composición de una zona de meseta adyacente a una zona de meseta corriente arriba de composición conocida, satisface la relación para cada componente

$$x_{ij} = \frac{\bar{T}_{j-1,j} x_{i,j-1} - y_{i,j-1}}{\bar{T}_{j-1,j} - K_{i,n-1}^{1/n-1} (y_{n-1,j}/x_{n-1,j})^{1/n-1}} \quad (16-195)$$

siendo $\sum_{i=1}^{n-1} x_{ij} = 1$ (16-196)

Mediante una solución iterativa, es factible encontrar un valor para la razón $y_{n-1,j}/x_{n-1,j}$ que satisfaga la suma. Luego se calculan los valores de y de equilibrio; véase la ecuación (16-180). Si se aplican factores de separación constante, $(K_{i,n-1})^{1/n-1}$ se sustituye con $\alpha_{i,n-1}$, y las razones $y_i/x_{i,n-1}$ se convierten en la unidad.

La situación complementaria, una columna plenamente presaturada con una alimentación mixta a la que después se aplica una alimentación continua de un componente puro, distinto y de mayor afinidad, desarrollará una vez más sólo transiciones abruptas, y se puede calcular del mismo modo partiendo del extremo corriente abajo.

Se requiere un cálculo aparte, para la determinación de R en cada una de estas transiciones, cuyo valor se utiliza en el cálculo de la forma de la transición limitada por la velocidad. Para que G desplace a H en la sorción o A desplace a B en la desorción, se aplican las respectivas r binarias. Para las demás transiciones, la ecuación (16-183) se puede utilizar para la meseta que se calculó recientemente, entre el componente sumado o eliminado y el adjunto ya (o aún) existente, para obtener la T respectiva. A continuación, se puede calcular R como la razón T'/T .

Análisis de la función h basado en CSF El planteamiento de Helfferich [*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6, 362 (1967), y Helfferich y Klein ("Referencias Generales")] implica el reconocimiento de que cada trayectoria de concentración se identifica en forma completa mediante un parámetro de cada uno de los dos conjuntos, uno que define el adsorbente presaturado h_F y el otro la alimentación h_F . Cada conjunto contiene $n-1$ valores para un sistema con un total de n componentes. En el caso del adsorbente presaturado, los valores de h_F se obtienen como las raíces de la ecuación

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_{in}}{(1/h_F) - \alpha_{i1}} = 0 \quad (16-197)$$

en donde y_{in} es la concentración del componente i en el sorbente presaturado. En el caso de la alimentación, los valores de h_F son raíces de la ecuación

$$\sum_{i=1}^n \frac{x_{i1}}{h_F - \alpha_{i1}} = 0 \quad (16-198)$$

en donde x_{i1} es la concentración del componente i en la alimentación.

Las raíces de las ecuaciones (16-197) y (16-198) se han marcado de acuerdo con la condición:

$$\alpha_{i1} \leq h_i \leq \alpha_{i+1,1} \quad (i = 1, \dots, n-1) \quad (16-199)$$

que corresponde al acuerdo ya establecido de que la selectividad del sorbente para los diferentes componentes disminuye según el orden $i = 1$ (= especie A), 2 (= B), ... n. No existe ninguna conexión específica entre h_i y las concentraciones del componente i.

Si algunos de los n componentes del sistema están ausentes del sorbente presaturado o la alimentación, la ecuación (16-197) o la ecuación (16-198) dará menos de $n-1$ raíces. Si k es un componente ausente, entonces, h_{k-1} o h_k se igualan a α_{1k} . De este modo, los $n-1$ valores de h_i se identifican u ordenan sin ninguna ambigüedad.

Los conjuntos de valores h se obtienen también directamente a partir de las raíces de T para las mesetas finales correspondientes. Por consiguiente, para las condiciones de alimentación,

$$h_{iF} = \frac{y_{iF}}{x_{iF}} \frac{1}{T_{iF}} \quad (16-200)$$

y, para las condiciones de presaturación,

$$h_{iP} = \frac{y_{iP}}{x_{iP}} \frac{1}{T_{iP}} \quad (16-201)$$

en donde los valores de T se calculan utilizando la ecuación (16-192).

El valor h_i tiene la propiedad de variar desde el que corresponde al afluente h_F al de presaturación h_{iP} sólo en la transición i, i+1, pero manteniéndose constante en cualquier otra situación. Esto se ilustra en la figura 16-41; en la zona de meseta 1, el conjunto de h_i es h_{1F} , h_{2F} , h_{3F} , h_{4F} ; en la zona de meseta 2, h_{1P} , h_{2F} , h_{3F} , h_{4F} , etc. La composición de meseta se calcula ahora aplicando las relaciones

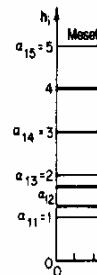


FIG. 16-41 Perfiles de

$$x_{jk} = \frac{\prod_{i=1}^k (h_{ki} - \alpha_{i1})}{\prod_{i=1}^k (\alpha_{i1} - \alpha_{i+1,1})}$$

en donde los valores α_{i1} se obtienen de la relación

Por lo tanto, la transición estequiométrica

en donde

En el caso de una traza verdadera posición los perfiles de concentración de las ecuaciones (16-197) y (16-198) se han marcado de acuerdo con la condición:

Ejemplo 7: Análisis regula mediante un equilibrio. $\alpha_{13} = 2.0$, $\alpha_{14} = 3.0$, $\alpha_{24} = 0.149$, $\alpha_{31} = 0.290$, $\alpha_{41} = 0.020$, $\alpha_{55} = 0.394$. Puesto que el efluente utiliza un método numérico de suposición para h_i se efluente separación $\alpha_{11} (= 1)$ y $\alpha_{12} (= 1.25)$. En este caso, el j denota la zona de meseta

ETAPA DE UN S

En una corrida por la cambio iónico, se cc solución, se agita y p de flujo continuo, es dosifican o alimentan se segrega en el sort parte de una operaci tratarse de un proces operación escalonada

contrar un valor para la se calculan los valores h_i se aplican factores de $\alpha_{i,n-1}$, y las razo-

denamente presaturada se aplica una alimenta- o y de mayor afinidad, ptas, y se puede calcu- riente abajo.

ninación de R en cada el cálculo de la forma que G desplace a H en plican las respectivas r- ión (16-183) se puede nente, entre el compo- n) existente, para obten- ular R como la razón

El planteamiento de (1967), y Helfferich y econocimiento de que en forma completa me- juntos, uno que define ntación h_F . Cada con- un total de n compo- los valores de h_F se ob-

(16-197)

nte i en el sorbente pre- res de h_F son raíces de

(16-198)

te i en la alimentación. (98) se han marcado de

$n - 1$) (16-199)

que la selectividad del ninuye según el orden na conexión específica í.

están ausentes del sor- ón (16-197) o la ecua- un componente ausen- nodo, los $n - 1$ valores güedad.

én directamente a par- correspondientes. Por ción,

(16-200)

(16-201)

la ecuación (16-192). el que corresponde al ransición i , $i + 1$, pero ión. Esto se ilustra en unto de h_i es h_{1F} , h_{2F} , h_{4F} , etc. La composi- laciones

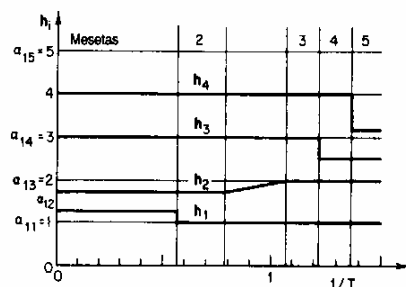


FIG. 16-41 Perfiles calculados de h_i correspondientes al ejemplo.

$$x_{jk} = \frac{\prod_{i=1}^k (h_{ik} - \alpha_{1i})}{\prod_{i=1}^k (\alpha_{1i} - \alpha_{1i})} \quad y_{jk} = \frac{\prod_{i=1}^k [(1/h_{ik}) - \alpha_{1i}]}{\prod_{i=1}^k (\alpha_{1i} - \alpha_{1i})} \quad (16-202)$$

en donde los valores de h_{ik} son aplicables a la zona de meseta k .

Se obtiene un valor equivalente R para la transición k , $k + 1$ basándose en la relación

$$R_{k,k+1} = h_{kF}/h_{k+1F} \quad (16-203)$$

Por lo tanto, la transición es abrupta si $R < 1$, y gradual si $R > 1$. El centro estequiométrico de la transición k , $k + 1$ se expresa como sigue:

$$\bar{T}_{k,k+1} = (h_{kF}h_{k+1F}P_k)^{-1} \quad (16-204)$$

en donde

$$P_k = \prod_{i=1}^k h_{ik} \prod_{i=1}^k \alpha_{1i} \quad (16-205)$$

En el caso de una transición abrupta, el valor $\bar{T}$ así calculado representa la verdadera posición del cambio abrupto. Para una transición gradual, los perfiles de concentración de equilibrio local se expresan por medio de las ecuaciones (16-190) y (16-191) utilizando el valor R determinado por la ecuación (16-203).

Ejemplo 7: Análisis de la función h Un sistema de cinco componentes se regula mediante un equilibrio de factor de separación constante en el cual $\alpha_{12} = 1.5$, $\alpha_{13} = 2.0$, $\alpha_{14} = 3.0$, y $\alpha_{15} = 5.0$. ¿Cuál es el conjunto de valores de h_i correspondientes a las composiciones del afluente y de presaturación $x_{11} = 0.267$, $x_{21} = 0.149$, $x_{31} = 0.290$, $x_{41} = 0.000$, $x_{51} = 0.294$; $y_{15} = 0.000$, $y_{25} = 0.586$, $y_{35} = 0.000$, $y_{45} = 0.020$, $y_{55} = 0.394$?

Puesto que el efluente cuenta con más de tres componentes, es conveniente utilizar un método numérico para resolver la ecuación (16-198). Una primera suposición para h_1 se encontrará gracias al valor promedio de los factores de separación $\alpha_{11} (= 1)$ y α_{12} [véase la ecuación (16-199)]: $h_{1F(1)} = (\alpha_{11} + \alpha_{12})/2 = 1.25$. En este caso, el primer subíndice de h es el número de índice, el segundo denota la zona de meseta y el tercero el número de la aproximación. Con este

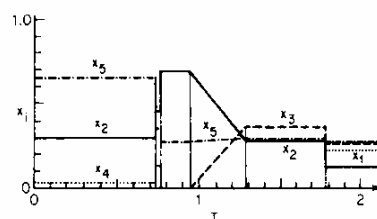


FIG. 16-42 Historial de la concentración del efluente correspondiente al ejemplo.

valor de h_{1F} , la suma de la ecuación (16-198) se convierte ahora en la siguiente expresión:

$$\Sigma_1 = \frac{0.267}{1.25 - 1.00} + \frac{0.149}{1.25 - 1.50} + \frac{0.290}{1.25 - 2.00} + \frac{0.294}{1.25 - 5.00} = 0.0069$$

En iteraciones subsiguientes se aplica el método de Newton. La derivación del lado izquierdo de la ecuación (16-198) da lo que sigue:

$$\frac{d\Sigma}{dh} = \frac{-\sum_{i=1}^n x_i}{(h - \alpha_{11})^2}$$

Siendo $h_{1F(1)} = 1.25$, la derivada tiene un valor de -7.19 . La segunda aproximación toma la siguiente forma:

$$h_{1F(2)} = h_{1F(1)} - \frac{\Sigma_1}{d\Sigma/dh} = 1.25 + 0.0069/7.19 = 1.251$$

Este valor parece ser lo suficientemente exacto. Las otras dos raíces de la ecuación (16-198) obtenidas en la misma forma e identificadas por medio de la ecuación (16-199) son $h_{2F} = 1.710$ y $h_{4F} = 4.000$. El componente 4 está ausente y el h_{3F} ha desaparecido. En consecuencia, puesto que $h_{3F} \neq h_{4F}$ debe ser igual que α_{14} , $h_{3F} = \alpha_{14} = 3.000$.

Ya que la composición de presaturación comprende sólo tres componentes, dos raíces de valor h se especifican como 2.480 y 3.120 gracias a la ecuación (16-197). Las dos raíces restantes están dadas por α_{11} y α_{12} , y el conjunto completo es $h_{1F} = 1.000$, $h_{2F} = 2.000$, $h_{3F} = 2.480$, $h_{4F} = 3.120$.

El historial de concentración completo para el efluente aparece ilustrado en la figura 16-42. La transición 2,3 puede tomarse como una ilustración de los cálculos posteriores. Partiendo de la ecuación (16-205),

$$P_2 = h_{12}h_{22}h_{42}\alpha_{21}\alpha_{31}\alpha_{41}\alpha_{51} = (1.0)(3.0)(4.0)(0.677)(0.50)(0.333)(0.20) = 0.2667$$

Entonces, según la ecuación (16-204):

$$\bar{T} = (1.710 \times 2.000 \times 0.2667)^{-1} = 1.094$$

y por lo que establece la ecuación (16-203),

$$R_{23} = 2.000/1.710 = 1.170$$

Puesto que la transición es gradual ($R > 1$), se encuentra que, según la ecuación (16-190), la transición principia ($X = 0$) a $T = 1.094/1.170 = 0.936$, y concluye en $T = 1.170 \times 1.094 = 1.280$.

OPERACIONES CONTINUAS Y POR LOTES

ETAPA DE UN SOLO LOTE

En una corrida por lotes, ya sea en un proceso de adsorción o de intercambio iónico, se considera que el sorbente húmedo se agrega a una solución, se agita y posteriormente se filtra. En una etapa de mezclado de flujo continuo, en estado estacionario, el sorbente y la solución se dosifican o alimentan en forma continua y luego la mezcla se extrae y se segrega en el sorbente y la solución. Dichas etapas pueden formar parte de una operación real a contracorriente o de lecho fijo, o bien, tratarse de un proceso simulado por medio de cálculos, utilizando una operación escalonada.

El tratamiento por lotes se adopta cuando la capacidad y el equilibrio del sorbente son lo suficientemente grandes para dar una sorción casi completa en una sola etapa, como sucede en la decoloración de preparaciones de laboratorio. Las corridas por lotes son útiles para medir las isothermas de equilibrio y el comportamiento de la velocidad en el lado de la partícula, porque el balance simple de material permite calcular la concentración de la partícula basándose en una concentración medida de la fase fluida.

Un balance simple de material describe la operación ya sea en una unidad de lote o en cualquier etapa de mezclado de un sistema de flujo continuo:

$$W_b(q - q_{ref}) = -V_b(c - c_{ref}) \quad (16-206)$$

$$\text{o bien, } W_b q_{ref}(y - y_{ref}) = -V_b c_{ref}(x - x_{ref}) \quad (16-207)$$

en donde W_b = carga de peso del sólido y V_b = carga volumétrica del fluido en el sistema de lotes. Como valores de referencia c_{ref} se ajusta a la concentración de entrada del soluto, o a otro valor mayor; q_{ref} es la concentración del sólido en equilibrio con c_{ref} . Se puede definir una razón estequiométrica como sigue:

$$T_b = \frac{V_b c_{ref}}{W_b q_{ref}} = \frac{y - y_{ref}}{x_{ref} - x} \quad (16-208)$$

El decremento de x desde la condición de entrada hasta el equilibrio se designa como Δ , y el grado de acercamiento al equilibrio como X . Según el balance de material,

$$X = \frac{x_{ref} - x}{\Delta} = \frac{y - y_{ref}}{T_b \Delta} \quad (16-209)$$

Entonces, las concentraciones adimensionales son

$$x = x_{ref} - X \Delta \quad y = y_{ref} + X T_b \Delta \quad (16-210)$$

Límite de equilibrio binario a R constante La ecuación (16-208) se aplica junto con la ecuación (16-14). La solución de la relación cuadrática en Δ resultante da

$$\Delta = (M - L)/2T_b \quad (16-211)$$

$$\text{en donde } M = x_{ref} T_b - y_{ref} + [(1 + T_b^2 r)/(1 - r)] \\ N = [(x_{ref} - y_{ref} r)/(1 - r)] - x_{ref} y_{ref} \\ L = (M^2 - 4NT_b^2)^{1/2}$$

Cuando r no es constante, la ecuación (16-209) se sustituye localizando gráfica o numéricamente la intersección de la curva de equilibrio con el balance de material especificado por la ecuación (16-208). Para el equilibrio de la acción de masa, otro método es el que se describe después bajo el título de "Equilibrio de varios componentes".

Velocidad controlada por la fuerza impulsora de la cinética de reacción La generalidad de esta forma de expresión de velocidad se demostró ya en párrafos anteriores. Las ecuaciones (16-83) y (16-210) se combinan para dar:

$$\frac{dy}{dt} = T_b \Delta \frac{dX}{dt} = k(1 - r)(T_b X^2 \Delta^2 - M X \Delta + N) \quad (16-212)$$

La integración para una operación en lotes genera el siguiente resultado:

$$t = \frac{T_b}{k(1 - r)L} \ln \frac{1 - [X(M - L)/(M + L)]}{1 - X} \quad (16-213)$$

La solución para una operación de flujo continuo perfectamente mezclado da el tiempo medio de residencia (en donde el mismo valor —la razón de volumen de retención a la velocidad de gasto volumétrico se aplica en ambas fases):

$$\bar{t} = \frac{X T_b \Delta}{k(1 - r)(T_b X^2 \Delta^2 - M X \Delta + N)} \quad (16-214)$$

La segregación de fase no complica las operaciones algebraicas porque la reacción es de primer orden dentro de cada partícula: el grado de acercamiento al equilibrio es

$$X = (M' - L')/(M - L) \quad (16-215)$$

en donde $M' = M + T_b[(1 - r)kT]$, y $L' = (M^2 - 4NT_b)^{1/2}$. Estas relaciones sirven para determinar los coeficientes de velocidad a partir de datos experimentales, o para aplicar los coeficientes de velocidad conocidos a fin de determinar el tamaño de un contactor de una sola etapa o las etapas individuales de un contactor de etapas múltiples.

Equilibrio lineal Si $r = 1$, la fuerza impulsora sin dimensiones se reduce a $(x - y)$. La ecuación (16-209) da la condición de equilibrio (siendo $x = y$):

$$\Delta = (x_{ref} - y_{ref}/T_b + 1) \quad (16-216)$$

El mismo modo, en el caso de corridas por lotes, la ecuación (16-213) se sustituye con

$$t = \frac{T_b}{k(T_b + 1)} \ln \frac{1}{1 - X} \quad (16-217)$$

Para un flujo continuo perfectamente mezclado, la relación entre el tiempo y el grado de desarrollo es

$$\bar{t} = \frac{T_b X}{k(1 + T_b)(1 - X)} \quad (16-218)$$

$$\text{o bien, } X^{-1} = 1 + \frac{T_b}{k\bar{t}(1 + T_b)} \quad (16-219)$$

Equilibrio de varios componentes El balance de materia de una sola etapa por cada componente [Ec. (16-208)] se expresa también de la siguiente manera:

$$(y_{ref})_i + T_b(x_{ref})_i = Y_i \quad (16-220)$$

en donde el subíndice i designa el i -ésimo componente, y Y es la fracción mol hipotética en la fase sólida (o fracción iónica equivalente) que incluye todos los componentes de ambas fases. Entonces, para cualquier grado de acercamiento al equilibrio, $y_i + T_b x_i = Y_i$, y $x_i = (Y_i - y_i)/T_b$. Por tanto, la razón de las fracciones mol de i , designada como Γ_i adopta la forma

$$\Gamma_i = y_i/x_i = T_b y_i/(Y_i - y_i) \quad (16-221)$$

Con ciertos tipos de relación de equilibrio, las razones de diferentes especies se relacionan con suma facilidad entre sí o con la relación de un componente de referencia n . Sobre todo en el caso de sistemas que siguen un comportamiento de factor de separación constante o de acción de masa, Γ_i es, respectivamente, $(\alpha_i \Gamma_n)$ o $[K_i \alpha(\Gamma_n)^{m_{ni}}]$.

Dado el conjunto de valores de Y_i correspondientes a los balances de material conocidos y el conjunto de relaciones de equilibrio conocidas, se suponen valores de prueba sucesivos de Γ_n para determinar el que lleva a la unidad como el total para cualquiera de los valores $\sum x_i$ o $\sum y_i$ (y, por lo tanto, para ambos). Por consiguiente, dado que $y_i = Y_i \Gamma_i/(1 + \Gamma_i)$, el criterio del balance de materia es:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Y_i \Gamma_i}{1 + \Gamma_i} = 1 \quad (16-222)$$

Este cálculo escalonado de prueba y error es un paralelo del método de Lewis y Cope para la destilación de varios componentes [Ind. Eng. Chem., 24, 498 (1932)]. Hiester y colaboradores [Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 50(14), 51 (1954)] presentaron un ejemplo de su empleo para calcular la separación de dos componentes menores por medio del intercambio iónico.

ETAPA DE SEMILOTE

Para esta clase de operación se considera que un lote de sorbente retenido en un depósito o zona de contacto sufre una **mezcla perfecta** con la fase fluida coexistente, mientras que el fluido entra y sale con una velocidad volumétrica uniforme F , como sucede en un lecho fijo fluidificado y con buena agitación. La concentración del soluto del fluido entrante es constante ($X_{ref} = 1$); los niveles del adsorbente Y y el fluido de salida X aumentan de 0 a 1, conforme se desarrolla la corrida.

El balance de materia en un intervalo diferencial da

$$F(1 - X) = v \left(\epsilon \frac{dX}{dt} + \lambda \frac{dY}{dt} \right) \quad (16-223)$$

en donde v = volumen total de la zona de contacto perfectamente bien mezclada, ϵ = fracción de volumen en la fase líquida y t = tiempo transcurrido. La razón v/F es el tiempo medio de residencia, $\bar{t}$.

Para un sistema que **no está en equilibrio**, dY/dt , se obtiene como una función de X , utilizando la relación de velocidad y la de equilibrio apropiadas, tomadas de la subsección anterior. La ecuación resultante

Velocidad de masa de la

(y)_{ref}

0

(y)_{ref} = $\bar{Y}$

(y)

$G_p = G_i$

FIG. 16-43 Diagram corriente, que consta de de elución.

para dt como una fracción. Marchello y propusieron un ejemplo

Para un sistema en tituye con el producto libro lineal, $Y^* = X$

También es posible relación con el tiempo condición idealizada: cuenta con un sólido enormemente al equilibrio (16-224) s

OPERACIÓN D CONTRACORRE

Un sistema de flujo fases fluida y sólida destilación de rebos

(x)

$\bar{t}$

FI

SI

s, la ecuación (16-213)

$$(16-217)$$

do, la relación entre el

$$(16-218)$$

$$(16-219)$$

ance de materia de una
se expresa también de

$$(16-220)$$

ponente, y Y es la fracción
equivalente) que
s. Entonces, para cual-
 $T_{AB}x_i = Y_i$, y $x_i = (Y_i -$
mol de i , designada

$$(16-221)$$

razones de diferentes
e si o con la relación de
el caso de sistemas que
ción constante o de ac-
o $[K_{LA}(T_A)^{m_A}]$.
lentes a los balances de
s de equilibrio conoci-
e T_A para determinar el
iera de los valores Σx_i , o
puente, dado que $y_i =$
es:

$$(16-222)$$

paralelo del método de
componentes [Ind. Eng.
res [Chem. Eng. Prog.
ejemplo de su empleo
menores por medio del

in lote de sorbente rete-
a **mezcla perfecta** con
do entra y sale con una
de en un lecho fijo flui-
ón del soluto del fluido
dsorbente Y y el fluido
arrolla la corrida.
cial da

$$(16-223)$$

cto perfectamente bien
uida y $t =$ tiempo trans-
sistencia, $\bar{t}$.
 dY/dt , se obtiene como
idad y la de equilibrio
La ecuación resultante

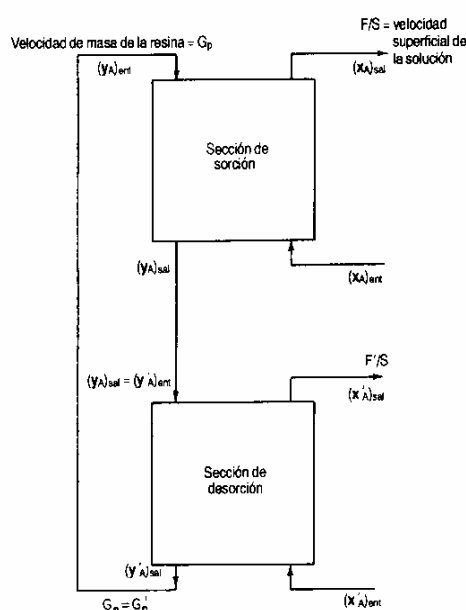


FIG. 16-43 Diagrama de flujo de un sistema de lecho móvil continuo a contracorriente, que consta de dos secciones; las letras con primas denotan las variables de elución.

para dt como una función de dX y X se integra algebraica o numéricamente. Marchello y Davis, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 2, 27 (1963) propusieron un ejemplo de este método.

Para un sistema en equilibrio, dY/dt de la ecuación (16-223) se sustituye con el producto $(dX/dt)(dY^*/dX)$. En el caso especial del **equilibrio lineal**, $Y^* = X$, y el resultado es:

$$\frac{t}{\bar{t}} = \left(1 + \frac{\Delta}{\epsilon}\right) \ln \frac{1}{1 - X} \quad (16-224)$$

También es posible tener una recirculación interna de sólido que sea lenta en comparación con el movimiento del fluido, pero rápida en relación con el tiempo total de la corrida. Esta situación se acerca a la condición idealizada del flujo en forma de tapón del fluido que se encuentra con un sólido perfectamente mezclado. Si el fluido se acerca enormemente al equilibrio con el sólido para cuando sale del lecho, la ecuación (16-224) se aplica una vez más.

OPERACIÓN DE MULTITAPAS A CONTRACORRIENTE

Un sistema de flujo continuo con contacto a contracorriente entre las fases fluida y sólida se parece en muchos aspectos a una columna de destilación de reboamiento molar constante. Su diferencia más sobre-

saliente, que afecta tanto su diseño como su operación, es que las dos fases no se interconvierten ya que el gas y el líquido se encuentran dentro del condensador y el recalentador de una unidad de destilación. Por el contrario, el adsorbente debe regenerarse con un eluyente independiente en una operación por separado, antes de ser devuelto al sistema para su reutilización. Por consiguiente, cualquier unidad completa debe comprender tanto la sorción como la desorción y el reciclaje de la fase sólida, como se indica en la figura 16-43. En el caso de la sección de sorción o desorción de la figura 16-43, entre los extremos superior e inferior de la misma, el balance de materia de cualquier componente (p.ej., A) es

$$G_p[(q_A)_{sal} - (q_A)_{ent}] = -\left(\frac{F}{S}\right)[(c_A)_{sal} - (c_A)_{ent}] \quad (16-225)$$

Entre una sección transversal intermedia y el extremo superior de la columna se tiene también que

$$G_p q_{ref}[Y_A - (y_A)_{ent}] = -\left(\frac{F}{S}\right) c_{ref}[(x_A)_{sal} - x_A] \quad (16-226)$$

En este caso, G_p es la velocidad de masa de la fase sólida por unidad de sección transversal, y F/S es la velocidad superficial de la fase fluida.

La relación de la capacidad de flujo molar del fluido con la del sólido (razón de carga tratada o capacidad) se expresa mediante

$$T = -(c_{ref}F/S)/(q_{ref}G_p) \quad (16-227)$$

Para una separación o un intercambio en particular que se regula por medio del fluido de entrada ($X_{ent} = 1$ cuando $x = x'$) y el sólido de entrada ($Y_{ent} = 0$ cuando $y = y'$), la razón de capacidad para la separación es

$$T = \frac{(F/S)c_{ref}(x' - x)}{G_p q_{ref}(y' - y)} \quad (16-228)$$

Equilibrio lineal Cuando la ecuación (16-216) se aplica a una etapa, una secuencia de etapas de equilibrio (de número N_c) que comprenden un flujo a contracorriente se puede resolver por medio de la ecuación de Kremser [Nat. Pet. News, 22(21), 42 (1930)]. El grado de acercamiento a la transferencia de equilibrio en el fluido de salida es:

$$1 - X_{sal} = (T^{N_c} - 1)/(T^{N_c+1} - 1) \quad (16-229)$$

y el grado de acercamiento en el sólido saliente es

$$Y_{sal} = \frac{T^{N_c+1} - T}{T^{N_c+1} - 1} = T(1 - X_{sal}) \quad (16-230)$$

Partiendo de estas relaciones, el número de etapas de equilibrio es:

$$N_c = \frac{1}{\ln T} \ln \frac{T - Y_{sal}}{T(1 - X_{sal})} \quad (16-231)$$

Si $T = 1$, estas relaciones se simplifican a

$$1 - X_{sal} = Y_{sal} = \frac{N_c}{N_c + 1} \quad X_{sal} = \frac{1}{N_c + 1} \quad (16-232)$$

Hiester y colaboradores [Ind. Eng. Chem., 45, 2402 (1953)] explican el empleo de estas relaciones para el diseño de un contactor con etapa de equilibrio de dos secciones, para separar varios iones que tienen isoterma lineales con el eluyente. En la figura 16-44 se consigna el diagrama de flujo correspondiente.

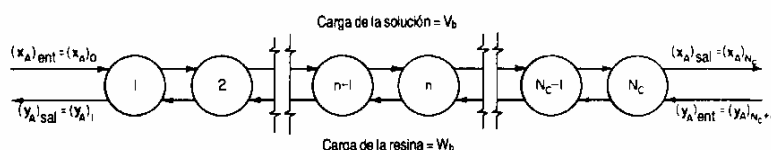


FIG. 16-44 Diagrama de flujo de un contactor de lotes a contracorriente, de varias etapas. [Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 50(14), 52 (1954).]

Se han realizado computaciones iterativas para sistemas que constan hasta de veinte componentes, con cualquier equilibrio no lineal simple, adaptando un programa Fortran desarrollado por Hanson y Somerville, *Adv. Chem. Eng.*, **4**, 279 (1963).

OPERACIÓN DIFERENCIAL CONTINUA A CONTRACORRIENTE

Unidad de lecho móvil El balance de materia dado por la derivación de la ecuación (16-226) es

$$T = dy/dx \quad T = dY/dX \quad (16-233)$$

En esta exposición se tomarán en cuenta dos relaciones de velocidad. La primera de ellas, la forma de la cinética de la reacción, se incluye debido a su aplicabilidad general y la segunda, la forma de transporte externo, ilustra la técnica gráfica ya conocida que se emplea para determinar el número de unidades de transferencia en este tipo de sistema (la técnica se aplica también al planteamiento de fuerza impulsora lineal o cuadrática de una difusión en la fase de la partícula, o a la fuerza impulsora de la cinética de reacción).

Para aplicar expresiones de velocidad, la escala del tiempo se debe considerar como el de residencia en la fase sólida ($t_p = h\rho_b/G$). Esto se relaciona con el tiempo de residencia aparente para la fase fluida ($t_{fa} = hS/F$):

$$\frac{t_{fa}}{t_p} = \frac{hS/F}{h\rho_b/G} = \frac{1}{T\Lambda} = \frac{1}{T\Lambda} \quad (16-234)$$

Por consiguiente, la derivada que expresa la velocidad es

$$\frac{dY}{dt_p} = \frac{1}{\Lambda} \frac{dX}{dt_{fa}} \quad (16-235)$$

Forma de la cinética de la reacción La ecuación (16-235) se resuelve en combinación con la fuerza impulsora de la cinética de reacción (véase tabla 16-7, partida 4C), para determinar la altura de la columna en función de la proporción X_{sal} del componente de alimentación no sorbido. Con $N_R = \kappa \Lambda hS/F$, el resultado es

$$N_R = \frac{1}{T(1-R)} \ln \left(\frac{2X_{sal} - m + l}{2X_{sal} - m - l} \right) \left(\frac{2 - m - l}{2 - m + l} \right) \quad (16-236)$$

siendo $m = X_{sal} + \{(1-RT)/(T(1-R))\}$; $n = RX_{sal}/(1-R)$; $l = (m^2 + 4n)^{0.5}$. Si l es imaginaria, entonces se aplica la integral alternativa:

$$N_R = \frac{2}{T(1-R)} \left(\tan^{-1} \frac{2-m}{l'} - \tan^{-1} \frac{2X_{sal}-m}{l'} \right) \quad (16-237)$$

siendo $l' = (-m^2 - 4n)^{0.5}$.

En el caso de un equilibrio lineal, ($R = 1$),

$$N = \frac{1}{1-T} \ln \frac{1-T+TX_{sal}}{X_{sal}} = \frac{1}{1-T} \ln \frac{1-Y_{sal}}{1-(Y_{sal}/T)} \quad (16-238)$$

Esta relación se resuelve explícitamente para Y_{sal} en conexión con N y T , si así se desea. Este resultado que es la ecuación de Colburn [*Ind. Eng. Chem.*, **27**, 255 (1935)], se aplica también al límite del equilibrio lineal del caso con transporte externo.

Forma de transporte externo En el caso de que la cinética general del paso de sorción esté regida por el transporte en la fase fluida,

externo a la partícula, la combinación de la velocidad (tabla 16-7, partida 1B) con la relación del balance de material [Ecuación (16-233)] y las condiciones de límite llevan al siguiente resultado:

$$\int_1^{X_{sal}} \frac{dX}{X-X^*} = N_{of} = k_f a_p \frac{hS}{F} \quad (16-239)$$

Hiester y colaboradores [*Chem. Eng. Prog.*, **50**, 139; *Symp. Ser.*, **14**, 63 (1954)] efectuaron ya este género de cálculos, tanto para isotermas lineales como para no lineales.

Otros casos Calderbank y Macrackis, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **34**, 320 (1956) propusieron soluciones para controlar la resistencia en la fase de la partícula y para regular la transferencia de calor, en un estudio de captación de hidrocarburos C_2 y C_3 por medio de carbono activado, en una unidad de hipersorción.

Eficiencia final de la sorción de un sistema regenerativo de lecho móvil Por cada conjunto de condiciones operacionales de columna y cada sistema de sorción, existe un límite para el grado de eliminación o separación posible. Dicho límite se alcanza en una columna que tenga un número infinito de unidades de transferencia, y es dependiente de las isotermas de equilibrio de los solutos participantes y de la razón de flujo molar entre ambas fases. En el sistema de dos etapas ilustrado en la figura 16-43, en donde se especifican factores de separación constante (valores de α) para cada par de componentes presentes, los límites teóricos se deducen de manera analítica.

En lo que respecta a tres componentes, A, B y el eluyente E, la razón de equilibrio del eluyente y se define como

$$\gamma = \frac{y_E}{x_E} = \alpha_{EA} \frac{y_A}{x_A} = \alpha_{EB} \frac{y_B}{x_B} = \frac{1-y_A-x_B}{1-x_A-x_B} \quad (16-240)$$

Se supone que la sección de desorción en un sistema de dos unidades, como se ejemplifica en la figura 16-43, proporciona una resina totalmente eluida. Así pues, se puede aplicar un razonamiento análogo al que utilizaron Hiester *et al.*, (*loc. cit.*) en el caso de la isoterma lineal para este caso más general.

En la tabla 16-11 se presenta el efecto de los gastos molales relativos de las dos fases, tanto en las recuperaciones como en las purezas, para una cantidad infinita de NTU en la sección de adsorción. Como se observa, las purezas y las recuperaciones se interrelacionan, y la pureza y la recuperación totales no se logran de manera simultánea. (Estas relaciones se aplican también a otros sistemas de contacto a contracorriente, como la destilación, en donde los factores de separación son constantes.)

TABLA 16-11 Recuperaciones y purezas para una sección de sorción de NTU infinita, en un sistema continuo a contracorriente de dos unidades*

Razón de carga tratada	Recuperación, $\bar{R}_{RU}$	Pureza, $\bar{P}_{BU}$
$T > \gamma_{UAE}$	$1 - \gamma_{UAE}/T$	$\left[1 + \frac{1 - (\gamma_{UAE}/T)}{(\phi_{NA})_{en} (1 - \gamma_{UAE}/T)} \right]$
$\gamma_{UAE} > T > \gamma_{UHE}$	$1 - \gamma_{UHE}/T$	1
$\gamma_{UAE} > T > \gamma_{UHE}$	0	Indeterminada

* Los símbolos $\bar{R}_{RU}$ y $\bar{P}_{BU}$ se autodefinen: $\bar{R}_{BU}$ es la razón de B con respecto a A en la corriente del fluido; hay otros símbolos que se definieron anteriormente en esta sección. El subíndice U se refiere a la sección superior o de sorción. La especie A es la que está sujeta con mayor firmeza.

Joseph D. Henri
Virginia University
Chemical Engineering
Procesos de separación
innovadores de se

William Corder
pany; Member, American
Mechanical Engineering

W. S. Winston
ing Company; Member, American
Society. (Procesos de

Richard L. Hog
Nuclear Division;
separación por di

Robert Lemlich
Cincinnati; Fellow, American
Chemical Society. Association for the
bajas de adsorción

Norman N. Li
American Chemical Society
Academy of Sciences

Charles G. Moy
poration—Engineer
of Chemical Engineering

John Newman
nia, Berkeley; Fellow, American
Lawrence Berkeley Laboratory
la acción en un ca

lad (tabla 16-7, par-
cuación (16-233)) y
ado:

$$\frac{S}{T} \quad (16-239)$$

139; *Symp. Ser.*, 14,
nto para isoterma

ist. *Chem. Eng.*, 34,
la resistencia en la
le calor, en un estu-
lio de carbono acti-

enerativo de lecho
onales de columna
ado de eliminación
a columna que ten-
a, y es dependiente
pantes y de la razón
los etapas ilustrado
ores de separación
ntes presentes, los

hyente E, la razón

$$\frac{-y_B}{-x_B} \quad (16-240)$$

ia de dos unidades,
a una resina total-
miento análogo al
la isoterma lineal

smolales relativos
n las purzas, para
ción. Como se ob-
cionan, y la pureza
simultánea. (Estas
ntacto a contracor-
de separación son

para una
istema
*

$$\text{Pureza, } \bar{P}_{BU} = \frac{1 - (\gamma_{BU}/T)}{1 - (\gamma_{BU}/T)}$$

aminada

n de B con respecto a
nieron anteriormente
rior o de sorción. La

Sección 17

Procesos modernos de separación

Joseph D. Henry, Jr., Ph.D., P.E., *Professor and Chairman Engineering, West Virginia University; Member, American Chemical Society, American Institute of Chemical Engineers. (Editor de la sección, Cristalización a partir de la fusión, Procesos de separación basados principalmente en la acción en un campo y Procesos innovadores de separación sólido-líquido.)*

William Corder, M.S., P.E., *Assistant Vice President, Consolidation Coal Company; Member, American Institute of Chemical Engineers, American Society of Mechanical Engineers. (Sublimación)*

W. S. Winston Ho, Ph.D., *Engineering Associate, Exxon Research and Engineering Company; Member, American Institute of Chemical Engineers, American Chemical Society. (Procesos por medio de membranas)*

Richard L. Hoglund, M.S., *Chemical Engineer, Union Carbide Corporation—Nuclear Division; Member, American Institute of Chemical Engineers. (Procesos de separación por difusión)*

Robert Lemlich, Ph.D., P.E., *Professor of Chemical Engineering, University of Cincinnati; Fellow, American Institute of Chemical Engineers; Member, American Chemical Society, American Society for Engineering Education; Fellow, American Association for the Advancement of Science. (Métodos de separación mediante burbujas de adsorción)*

Norman N. Li, Sc.D., *Director, Separations Research, UOP, Inc.; Member American Chemical Society, American Institute of Chemical Engineers, The New York Academy of Science. (Procesos por medio de membranas)*

Charles G. Moyers, Jr., Ph.D., P.E., *Principal Engineer, Union Carbide Corporation—Engineering and Technical Services Division; Member, American Institute of Chemical Engineers. (Cristalización a partir de la fusión)*

John Newman, Ph.D., *Professor of Chemical Engineering, University of California, Berkeley; Principal Investigator, Inorganic Materials Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory. (Procesos de separación basados principalmente en la acción en un campo; Teoría de las separaciones eléctricas)*

17-2 PROCESOS MODERNOS DE SEPARACIÓN

Herbert A. Pohl, Ph.D., *Professor of Physics, Oklahoma State University; Member, American Chemical Society, American Physical Society, American Association for the Advancement of Science, American Association of Physics Teachers. (Procesos de separación basados principalmente en la acción en un campo; Dielectroforesis)*

Kent Pollock, Ph.D., *Professor of Physics, Oklahoma State University. (Procesos de separación basados principalmente en la acción en un campo; Dielectroforesis)*

Michael E. Prudich, Ph.D., *Research Engineer, Gulf Research and Development Company; Member, American Institute of Chemical Engineers, American Chemical Society. (Procesos innovadores de separación sólido-líquido)*

K. S. Splegler, Ph.D., *Professor of Mechanical Engineering Emeritus, University of California, Berkeley; Charter Member, Association of Energy Engineers, National Water Supply Improvement Association; Member, American Chemical Society. (Procesos de separación basados principalmente en la acción en un campo; Electrodialisis)*

Edward Von Halle, Ph.D., *Chemical Engineer, Union Carbide Corporation—Nuclear Division; Member, American Institute of Chemical Engineers. (Procesos de separación por difusión)*

CRISTALIZACIÓN A PARTIR DE LA FUSIÓN

Equilibrio de fases	17-4
Congelación normal	17-5
Separación de componentes mediante la congelación normal	17-5
Variables pertinentes en la congelación normal	17-6
Aplicaciones	17-6
Fusión por zonas	17-6
Separación de componentes mediante la fusión por zonas	17-6
Variables pertinentes en la fusión por zonas	17-7
Aplicaciones	17-7
Cristalización en columna	17-7
Cristalizador de columna con alimentación central	17-9
Cristalizador de columna con alimentación en el extremo	17-12
Otras técnicas	17-13

SUBLIMACIÓN

Introducción	17-14
Mecanismos y teoría de los procesos de sublimación	17-14
Limitaciones termodinámicas para los procesos de sublimación	17-14
Factores limitantes de la velocidad para los procesos de sublimación	17-15
Equipos y ecuaciones de diseño	17-15
Equipos	17-15
Ecuaciones de diseño: sublimación simple	17-15
Ejemplo 1: Purificación mediante una sublimación por arrastre simple	17-16
Ejemplo 2: Purificación mediante una sublimación al vacío	17-16
Ecuaciones de diseño: sublimación fraccionada	17-16

PROCESOS POR MEDIO DE MEMBRANAS

Infiltración de líquidos y gases por membranas	17-16
Definiciones de membranas e infiltración de membranas	17-16
Teoría	17-17
Procesos de separación y diseño de equipos	17-19
Dialisis	17-21
Definiciones	17-21
Teoría	17-21
Diseño	17-23

Ósmosis inversa	17-25
Definiciones	17-25
Teoría	17-25
Diseño	17-27
Ultrafiltración	17-32
Definiciones	17-32
Teoría	17-32
Diseño	17-34

PROCESOS DE SEPARACIÓN BASADOS PRINCIPALMENTE EN LA ACCIÓN EN UN CAMPO

Teoría de las separaciones eléctricas	17-38
Electroforesis	17-39
Movilidad electroforética	17-39
Modalidades de funcionamiento	17-40
Electrodialisis	17-41
Membranas selectivas de iones	17-41
Diseño del equipo	17-45
Consumo de energía y optimización del proceso	17-45
Datos detallados de operación y diseño	17-48
Ensuciamiento de las membranas y formación de escamas	17-48
Aplicaciones de la electrodialisis	17-49
Dielectroforesis	17-49
Introducción	17-49
Principio	17-50
Teoría formal	17-50
Explicación heurística	17-50
Limitaciones	17-51
Aplicaciones de la dielectroforesis	17-51

PROCESOS INNOVADORES DE SEPARACIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

Filtración con flujo transversal	17-56
Concepto del proceso	17-56
Teoría	17-57
Equipo de filtración con flujo transversal	17-58
Electrofiltración con flujo transversal	17-59
Concepto del proceso	17-59
Teoría	17-60
Procesos afines	17-61
Filtro con doble función	17-61
Separaciones sólido-líquido basadas en la acción superficial que incluyen una segunda fase líquida	17-62

Concepto del proceso
Teoría
Proceso Siroflocc

MÉTODOS DE SI

Principio
Definiciones y clasificación
Adsorción
Factores que afectan la adsorción
Operación en la columna
Determinación de Γ
Tamaños de burbuja
Enriquecimiento y afluencia
Teoría de columna de adsorción
Ecuaciones limitantes
Operación de la columna
Sobreflujo y drenaje
Coalescencia de la emulsión

Concepto del proceso	17-62
Teoría	17-63
Proceso Sirofloc	17-64

MÉTODOS DE SEPARACIÓN MEDIANTE BURBUJAS DE ADSORCIÓN

Principio	17-65
Definiciones y clasificación	17-65
Adsorción	17-67
Factores que afectan la adsorción	17-67
Operación en la modalidad simple	17-67
Determinación de Γ	17-67
Tamaños de burbujas	17-67
Enriquecimiento y agotamiento	17-68
Teoría de columna de espuma	17-68
Ecuaciones limitantes	17-68
Operación de la columna	17-69
Sobreflujo y drenaje de espuma	17-69
Coalescencia de la espuma	17-70

Reducción de la espuma	17-70
Fraccionamiento por burbuja	17-70
Sistemas separados	17-71
Ejemplo 3: Fraccionamiento por espuma	17-72

PROCESOS DE SEPARACIÓN POR DIFUSIÓN

Difusión gaseosa	17-73
Mecanismo de separación	17-73
Descripción del proceso	17-73
Diseño de etapas	17-74
Difusión térmica	17-75
Revisión de la literatura	17-75
Teoría	17-76
Difusión por presión	17-76
Proceso con centrifugas de gas	17-76
Centrifugas de gas	17-77
Tobera de separación	17-77
Difusión de masa	17-78

.....	17-25
.....	17-25
.....	17-25
.....	17-27
.....	17-32
.....	17-32
.....	17-32
.....	17-34

BASADOS EN UN CAMPO

.....	17-38
.....	17-39
.....	17-39
.....	17-40
.....	17-41
.....	17-41
.....	17-45
so	17-45
.....	17-48
de	17-48
.....	17-49
.....	17-49
.....	17-49
.....	17-50
.....	17-50
.....	17-50
.....	17-51
.....	17-51

EPARACIÓN

.....	17-56
.....	17-56
.....	17-57
.....	17-58
.....	17-59
.....	17-59
.....	17-60
.....	17-61
.....	17-61
.....	17-62

CRISTALIZACIÓN A PARTIR DE LA FUSIÓN

REFERENCIAS GENERALES: Atwood, *Recent Advances in Separation Science*, vol. 1, CRC Press, Cleveland, 1972, pp. 1-35; Mullin, *Crystallization*, 2d ed., Butterworth, London, 1972; Pfann, *Zone Melting*, 2d ed., Wiley, New York, 1966; Schildknecht, *Zone Melting*, Academic, New York, 1966; Zief y Wilcox, *Fractional Solidification*, Marcel Dekker, New York, 1967.

La purificación de un producto químico por solidificación a partir de una mezcla líquida se conoce como cristalización de la **solución** o cristalización a partir de la **fusión**. La distinción entre estas dos operaciones es hasta cierto punto sutil. El término **cristalización a partir de la fusión** se ha definido como la separación de los componentes de una mezcla binaria sin la adición de disolvente, pero esta definición es en cierta manera restrictiva. En la **cristalización de la solución** se agrega un disolvente a la mezcla y después, la solución se enfría en forma directa o indirecta, y/o se evapora el disolvente, para realizar la cristalización. Por lo general, la fase sólida se forma, y se mantiene por abajo de la temperatura de congelación del componente puro. En la cristalización a partir de la fusión no se agrega disolvente a la mezcla reactiva y la fase sólida se forma por enfriamiento directo o indirecto de la fusión. A menudo, el producto se mantiene cerca o por encima de la temperatura de congelación del componente puro, en la sección de refinación del equipo.

Hay muchas técnicas para efectuar la cristalización a partir de la fusión. Una lista abreviada incluye la congelación parcial y la recuperación de sólidos en sistemas de enfriamiento de cristizador y centrifuga; la fusión parcial, o sea, la exudación; la congelación escalonada, la congelación normal, la fusión por zonas y la cristalización en columnas. La descripción de todos esos métodos no se encuentra dentro del alcance de este estudio. Zief y Wilcox (*op. cit.*), compilaron un libro completo que describe la mayor parte de esos procesos. Las actuales tendencias dentro de la práctica de cristalización por fusión y una ultraleve purificación de productos químicos orgánicos son objeto de estudio por Atwood (*op. cit.*). Tres de los métodos más generalizados—congelación normal, fusión por zonas y cristalización en columnas—se verán aquí, para demostrar la aplicabilidad de las técnicas de cristalización a partir de la fusión.

Un producto de elevada o ultraleve pureza es el que se obtiene en muchos procesos de purificación por fusión. En la tabla 17-1 se compara la calidad del producto y su forma producida con base en varias de estas operaciones. En la zona de refinación se pueden producir materiales muy puros cuando se opera en la modalidad intermitente; sin embargo, las otras técnicas también proporcionan una elevada pureza y son atractivas si se desea un proceso continuo de alta capacidad.

TABLA 17-1 Comparación de procesos que incluyen la cristalización a partir del material fundido

Procesos	Punto superior aproximado de fusión, °C	Materiales probados	Nivel mínimo de purezas obtenidas, ppm, peso	Formado del producto
Congelación normal	1500	Todos tipos	1	Lingote
Fusión por zonas				
Por lotes	3500	Todos tipos	0.01	Lingote
Continua	500	Síla	100	Fusión
Columna de cristalización				
Alim. cont. en el extremo	300	Orgánicos	10	Fusión
Alim. cont. en el centro	400	Orgánicos	1	Fusión

Resumida de la obra de Zief y Wilcox, p. 7, *Fractional Solidification*, Marcel Dekker, New York, 1967.

EQUILIBRIOS DE FASES

Para el análisis de los métodos específicos de cristalización se presentó antes un estudio breve de los equilibrios de las fases sólida y líquida. En las figuras 17-1 y 17-2 se muestran los diagramas de fase para los sistemas binarios de solución sólida binaria y eutécticos, respectivamente. En el caso de los sistemas binarios de solución sólida, que aparecen en la figura 17-1, las fases sólida y líquida contienen cantidades en equilibrio de ambos componentes, en forma similar al comportamiento de las fases líquido-vapor. Este tipo de comportamiento causa problemas en la separación, porque se requieren etapas múltiples. Sin embargo, en principio, se puede obtener una pureza y rendimiento altos de ambos componentes, ya que no está presente algún eutéctico.

Si la impureza o el componente menor es completa o parcialmente soluble en la fase sólida del componente que se desea purificar, conviene definir un coeficiente de distribución k , mediante la ecuación (17-1):

$$k = C_s/C_l \quad (17-1)$$

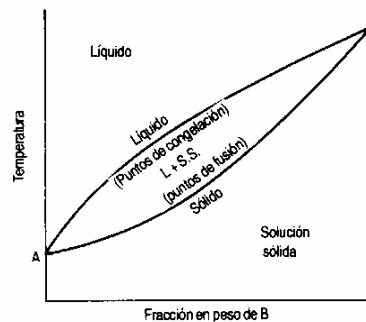


FIG. 17-1 Diagrama de fases para componentes que presentan una solución sólida completa (Zief y Wilcox, *Fractional Solidification*, vol. 1, p. 31, Marcel Dekker, New York, 1967).

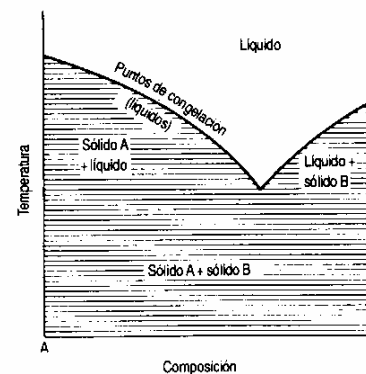


FIG. 17-2 Diagrama de fase eutéctica simple a presión constante (Zief y Wilcox, *Fractional Solidification* vol. 1, p. 24, Marcel Dekker, New York, 1967).

donde C_s representa la concentración del componente menor en la fase sólida. Por lo general, el valor de k es menor que 1. El valor de k en muchas regiones cercanas a la base puede ser mayor que 1. Esta es la base para la separación de los componentes en los que se obtiene una fase sólida pura.

En el caso de un sistema binario de solución líquida es eutéctica. En la práctica, el componente por cristalizar contendrá una cantidad incompleta del sólido en la fase sólida. Debido a las dificultades mecánicas de la separación, la pureza de la fase sólida puede ser menor que la de la fase líquida.

El concepto de la solidificación fraccionada en la ultrapurificación de la fase sólida por cristalización a partir de la fusión, la suposición de que el rendimiento de la separación de alimentación con el caso de una sustancia en su forma pura.

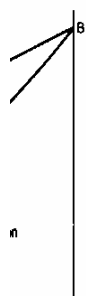
Existen muchos tipos de técnicas de purificación simples aquí presentadas en detalle. Mullin (*op. cit.*) y analizar cuidadosamente trabaja con los sistemas binarios de solución sólida y líquida de los que se obtiene la mayor parte de los métodos de cálculo ideal de las fases y los resultados. Muir (Pap. 71f) sobre una técnica de la extracción en la fusión, que es útil para la extracción de una

CONGELACIÓN

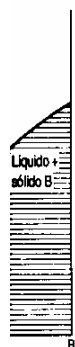
La congelación normal de una fusión en el fondo o los lados. La impureza se reacciona en la fase sólida. Esta técnica mediante solidificación de un lingote mediante congelación normal en un tubo y la temperatura del aparato; agitar y efectuar la muestra en la figura. Los colaboradores, en la figura, hay una redistribución de la mezcla.

lización se presentó
es sólida y líquida.
nas de fase para los
éticos, respectiva-
ión sólida, que apa-
ntienen cantidades
miliar al comporta-
portamiento causa
apas múltiples. Sin
a y rendimiento al-
e algún eutéctico.
leta o parcialmente
esea purificar, con-
diante la ecuación

(17-1)



resentan una solución
i, vol. 1, p. 31, Marcell



constante (Zief y Wil-
t, New York, 1967).

donde C_s representa la concentración de la impureza o el componente menor en la fase sólida y C_L es la concentración de la impureza en la fase líquida. Por lo general, el coeficiente de distribución varía con la composición. El valor de k es mayor que 1 cuando el soluto incrementa el punto de fusión, y menor que 1 cuando se reduce el punto de fusión. En las regiones cercanas a A o B puros, las líneas del líquido y del sólido se vuelven lineales; es decir, el coeficiente de distribución es constante. Esta es la base para la suposición común de un valor constante para k en muchos tratamientos matemáticos de solidificación fraccionaria en los que se obtienen materiales ultrapuros.

En el caso de un sistema eutéctico simple, se obtiene por enfriamiento una fase sólida pura si la composición de la mezcla de alimentación no se encuentra en la composición eutéctica. Cuando la composición del líquido es eutéctica se formarán cristales separados de ambos componentes. En la práctica, es difícil obtener una separación perfecta de un componente por cristalización a partir de una mezcla eutéctica. La fase sólida contendrá siempre trazas de la impureza, por una separación incompleta del sólido y el líquido, una ligera solubilidad de la impureza en la fase sólida o inclusiones volumétricas. Es difícil generalizar cuál de estos mecanismos es la principal causa de contaminación, debido a las dificultades de análisis en el intervalo de alta o ultra alta pureza.

El concepto del coeficiente de distribución se aplica por lo general a la solidificación fraccionaria de los sistemas eutécticos, en la sección ultrapura del diagrama de fase. Si la cantidad de impureza atrapada en la fase sólida por cualquier motivo es proporcional a la contenida en la fusión, la suposición de un valor constante de k es válida. Debe observarse que el rendimiento teórico de un componente que muestra un comportamiento binario eutéctico está determinado por la composición de alimentación y la posición del eutéctico. Además, en contraste con el caso de una solución sólida, sólo se puede obtener un componente en su forma pura.

Existen muchos tipos de diagramas de fase, además de los dos casos simples aquí presentados; Zief y Wilcox (*op. cit.* p. 21) los resumen en detalle. Mullin (*op. cit.*) también recalca la importancia de determinar y analizar cuidadosamente el comportamiento de las fases cuando se trabaja con los sistemas de cristalización. Los equilibrios de las fases sólida y líquida deben determinarse en forma experimental para la mayor parte de los sistemas binarios y de componentes múltiples. Los métodos de cálculo se basan principalmente en el comportamiento ideal de las fases y tienen una precisión limitada cerca de los eutécticos. Muir (Pap. 71f, 73d ann. meet., AIChE, Chicago, 1980) informa sobre una técnica de cálculo basado en los coeficientes de actividad de la extracción en la fase líquida, a partir de los equilibrios vapor-líquido, que es útil para la estimación del comportamiento en las fases sólido-líquido de una mezcla binaria o multicomponente no ideal.

CONGELACIÓN NORMAL

La congelación normal o progresiva es la solidificación lenta y direccional de una fusión. Básicamente, esto incluye una solidificación lenta en el fondo o los lados de un recipiente, por enfriamiento indirecto. La impureza se rechaza hacia la fase líquida por avance de la interfase sólida. Esta técnica se puede utilizar para concentrar una impureza, o mediante solidificaciones y rechazos sucesivos del líquido, para producir un lingote muy puro. En la figura 17-3 aparece un equipo para la congelación normal. La velocidad de congelación y la posición de la entrecara se controlan por medio de la velocidad de movimiento del tubo y la temperatura del medio de enfriamiento. Hay muchas variaciones del aparato; por ejemplo, la porción de líquido residual se puede agitar y efectuar la congelación direccional verticalmente, como se muestra en la figura 17-3, o bien, horizontalmente (véase Richman y colaboradores, en la obra de Zief y Wilcox, *op. cit.*, p. 259). En general, hay una redistribución de solutos cuando se congela en forma direccional una mezcla de dos o más componentes.

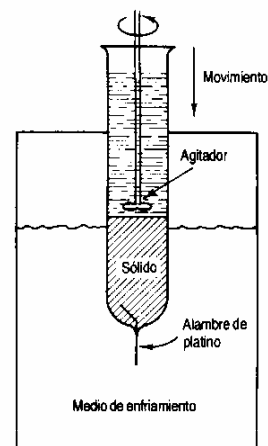


FIG. 17-3 Aparato de congelación normal.

Separación de componentes mediante la congelación normal

En el caso en que el coeficiente de distribución es menor que 1, el primer sólido que se cristaliza contiene menos soluto que el líquido a partir del cual se forma. Conforme aumenta la fracción congelada, se incrementa la concentración de impurezas en el líquido restante y, por tanto, aumenta la concentración de impurezas en la fase sólida (para $k < 1$). El gradiente de concentración se invierte para $k > 1$. En consecuencia, a falta de difusión en la fase sólida, se establece un gradiente de concentración en el lingote congelado.

Uno de los extremos de la congelación normal es la congelación en equilibrio. En este caso, la velocidad de congelación tiene que ser suficientemente lenta como para permitir que la difusión en la fase sólida elimine el gradiente de concentración. Cuando ocurre esto, no hay separación si se solidifica todo el tubo. No obstante, se puede lograr la separación poniendo fin a la congelación antes de que todo el líquido se solidifique. La congelación en equilibrio se logra raramente en la práctica porque las velocidades de difusión en la fase sólida suelen ser despreciables (Pfann, *op. cit.*, p. 10).

Si la fase líquida masiva está bien mezclada y no se produce difusión en la fase sólida, se puede obtener una expresión simple que relacione la composición en la fase sólida con la fracción congelada, para el caso en que el coeficiente de distribución sea independiente de la composición y la fracción congelada [Pfann, *Trans. Am. Inst. Mech. Eng.*, 194, 747 (1952)].

$$C_s = kC_0(1 - X)^{k-1} \quad (17-2)$$

C_0 es la concentración de la solución en la carga inicial y X la fracción congelada. En la figura 17-4 se muestra la redistribución de solutos prevista por la ecuación (17-2) para diversos valores del coeficiente de distribución.

Han habido muchas modificaciones del modelo idealizado anterior, para tomar en consideración variables como la velocidad de congelación y el grado de mezcla de la fase líquida. Por ejemplo, Burton y colaboradores [*J. Chem. Phys.*, 21, 1987 (1953)] razonaron en el sentido de que el sólido rechaza el soluto con mayor rapidez que aquella con que se puede difundir en la masa de líquido. Propusieron que el efecto de la velocidad de congelación y agitación se podría explicar mediante la difusión de soluto a través de una película estancada, cercana a la entrecara sólida. Su teoría dio como resultado una expresión para un coeficiente efectivo de distribución k_{eff} que se podía utilizar en la ecuación (17-2) en lugar de k .

$$k_{\text{eff}} = \frac{1}{1 + (1/k - 1)e^{-R/D}} \quad (17-3)$$

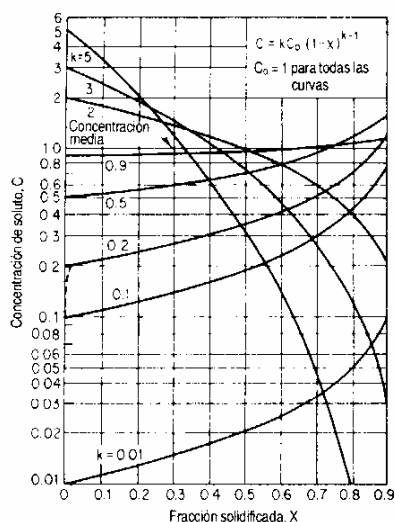


FIG. 17-4 Curvas para la congelación normal, que muestran la concentración de soluto C en el sólido en función de la fracción solidificada de X . (Pfann, *Zone Melting*, 2a. ed. p. 12, Wiley, New York, 1966).

en donde f = velocidad de crecimiento del cristal, cm/s ; δ = espesor de la película estancada, cm y D = difusividad, cm^2/s . No se intentará resumir los diversos refinamientos de la ecuación (17-2). Zief y Wilcox (*op. cit.*, p. 69) resumieron varios de estos modelos.

Variables pertinentes en la congelación normal Las variables predominantes que afectan a la redistribución de solutos son el grado de mezclado en la fase líquida y la velocidad de solidificación. Es importante lograr un mezclado suficiente para facilitar la difusión del soluto lejos de la entrecara sólido-líquido, hacia la masa de líquido. El espesor de película δ disminuye al aumentar el nivel de la agitación. Se han señalado casos en que no se produjo esencialmente alguna separación al no agitar el líquido (Schildknecht, *Zone Melting*, *op. cit.*, p. 30). La velocidad de la congelación que se controla en gran parte por la velocidad de descenso del tubo (véase la Fig. 17-3) tiene efectos pronunciados sobre la separación obtenida. Esta última disminuye al aumentar la velocidad de congelación. Asimismo, las fluctuaciones de velocidad de congelación debidas a vibraciones mecánicas y variaciones de la temperatura del medio de enfriamiento pueden reducir la separación.

Aplicaciones La congelación normal se ha aplicado tanto a sistemas eutécticos como de solución sólida. Como se muestra en la figura 17-4, se pueden obtener factores elevados de separación, cuando el coeficiente de distribución es favorable. Se logran materiales relativamente puros retirando la porción deseada del lingote. Asimismo, en algunos casos, la congelación normal proporciona un método conveniente de concentración de las impurezas; por ejemplo, en el caso en que $k < 1$, la última porción del líquido que se congela está enriquecida en el soluto que se distribuye.

La congelación normal se ha aplicado a escala comercial. Por ejemplo, el aluminio se ha purificado mediante la congelación normal continua [Dewey, *J. Metals*, 17, 940 (1965)]. El refinador Proabd descrito por Molinari (Zief y Wilcox, *op. cit.*, p. 393) es también un ejemplo comercial de congelación normal. En este aparato, la mezcla se solidifica direccionalmente en tubos de enfriamiento. La purificación se logra porque la fracción impura se funde primeramente; este proceso se denomina exudación. La técnica se ha aplicado a la purificación de naftaleno y *p*-diclorobenceno.

Otro proceso comercial, en el que se utiliza la exudación además de la solidificación direccional, fue descrito por Saxer y Papp [*Chem. Eng. Prog.*, 76, 64 (1980)]. La operación es una secuencia de pasos que incluyen la congelación parcial de una película descendente de la fusión dentro de tubos de 12 m, seguida por la exudación y después, la fusión y recuperación del producto refinado. La capacidad de separación depende del número de etapas, la razón de reflujo y el coeficiente de distribución. Las técnicas de congelación normal se aplican para la purificación de gran variedad de productos orgánicos.

FUSIÓN POR ZONAS

La fusión por zonas se hace también en la distribución de soluto entre la fase líquida y la sólida, para efectuar una separación. Sin embargo, en este caso, una o más zonas líquidas pasan por el lingote. Esta técnica extremadamente variable, ideada por W. G. Pfann, se ha utilizado para purificar cientos de materiales. La fusión por zonas, en su forma más simple, se ilustra en la figura 17-5. Se puede hacer pasar una zona fundida por un lingote, de un extremo a otro, desplazando el calentador o pasando lentamente el material que se va a purificar por una zona estacionaria de calentamiento.

La congelación normal se puede considerar como un caso especial de fusión por zonas. Si la longitud de la zona fuera igual que la del lingote y si sólo se utilizara una pasada, la operación sería de congelación normal. No obstante, en general, cuando la longitud de la zona es sólo una fracción de la del lingote, la fusión zonal posee la ventaja de que una porción del lingote no se tiene que descargar después de cada solidificación. La última porción del lingote que se solidifica en la congelación normal se debe descargar antes de una segunda congelación.

Separación de componentes mediante la fusión por zonas El grado de redistribución de solutos que se logra mediante la fusión por zonas se determina por la longitud de la zona ℓ , la del lingote L , el número de pasadas n , el grado de mezcla en la zona líquida y el coeficiente de distribución de los materiales que se van a purificar. La distribución del soluto después de una pasada se puede obtener mediante consideraciones de balance de materiales. Se trata de un problema de dos campos; o sea, en la porción principal del lingote de longitud $L - \ell$ se produce la fusión por zonas en el sentido tradicional. El extremo arrastrado del lingote, de longitud ℓ , sufre una congelación normal. En caso de que el coeficiente de distribución sea constante, que haya una mezcla perfecta en la fase líquida y que la difusión en la fase sólida sea despreciable, la distribución de soluto para una pasada se da mediante la ecuación (17-4) [Pfann, *Trans. Am. Inst. Mech. Eng.*, 194, 747 (1952)].

$$C_s = C_0 [1 - (1 - k)e^{-k\ell/L}] \quad (17-4)$$

La posición de la zona x se mide desde el borde delantero del lingote. La distribución para pasadas múltiples se puede calcular también a partir de un balance de materiales; sin embargo, en este caso, el borde delantero de la zona encuentra un sólido correspondiente a la composición en el punto en cuestión para la pasada previa. La distribución de pasadas múltiples se calculó numéricamente (Pfann, *Zone Melting*, 2a.

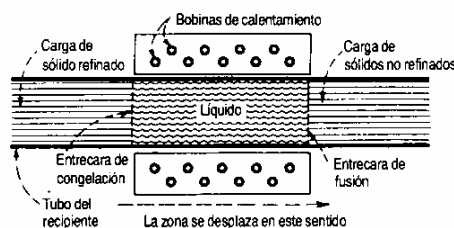


FIG. 17-5 Diagrama de refinación zonal.

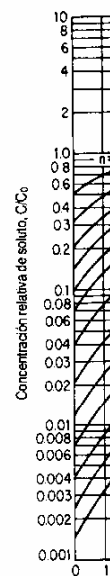


FIG. 17-6 Concentración de la distancia en la zona líquida n . (Pfann, *Zone Melting*, 2a. ed. p. 290, Wiley, New

ed., p. 285, Wiley, N. Y.). En la figura de solutos para disti

La distribución fi recce también en la f diante la ecuación q

en donde A y B se j ciones:

La distribución fin obtener sin recortar que no incluye el efi zonal.

Al igual que en li refinamientos para detallada correccio ciente variable de d

Variables pertir dominantes en la fi ción de la longitud i dad de congelaci figura 17-6 se muer ce al aumentar el nt nes de longitud de diez (Zief y Wilcox do se utiliza una so

udación además de
ker y Papp [Chem.
uencia de pasos que
scendente de la fu-
ación y después, la
ipacidad de separa-
lujo y el coeficiente
al se aplican para la
zos.

ción de soluto entre
ción. Sin embargo,
ingote. Esta técnica
se ha utilizado para
as, en su forma más
pasar una zona fun-
nulo el calentador o
ar por una zona es-

no un caso especial
era igual que la del
in sería de congela-
ngitud de la zona es
posee la ventaja de
ar después de cada
solidifica en la con-
gunda congelación.
Fusión por zonas El
diente la fusión por
del lingote L , el nú-
luida y el coeficien-
rificar. La distribu-
obtener mediante
de un problema de
te de longitud $L - \ell$
cional. El extremo
ngelación normal,
constante, que haya
ión en la fase sólida
a pasada se da me-
tech. Eng., 194, 747

(17-4)

lantero del lingote.
calcular también a
este caso, el borde
diente a la compo-
La distribución de
Zone Melting, 2a.

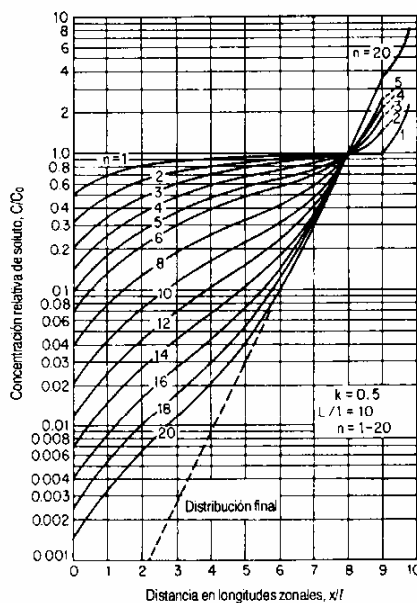


FIG. 17-6 Concentración relativa de soluto C/C_0 (escala logarítmica) en función de la distancia en longitudes zonales x/L a partir del comienzo de la carga, para diversos pasos n . L denota la longitud de la carga. (Pfann, *Zone Melting*, 2a. ed. p. 290, Wiley, New York, 1966.)

ed., p. 285, Wiley, New York, 1966) para muchas combinaciones de k , L/ℓ y n . En la figura 17-6 se muestran perfiles usuales de composición de solutos para distintos números de pasadas.

La distribución final, después de un número infinito de pasadas aparece también en la figura 17-6 y se puede calcular para $x < (L - \ell)$ mediante la ecuación que sigue (Pfann, *op. cit.*, p. 42):

$$C_s = Ae^{kx} \quad (17-5)$$

en donde A y B se pueden determinar mediante las siguientes relaciones:

$$k = B\ell / (e^{B\ell} - 1) \quad (17-6)$$

$$A = C_0 B\ell / (e^{B\ell} - 1) \quad (17-7)$$

La distribución final representa la separación máxima que se puede obtener sin recortar el lingote. La ecuación (17-5) es aproximada, porque no incluye el efecto de la congelación normal en la última longitud zonal.

Al igual que en la congelación normal, se han desarrollado muchos refinamientos para los modelos anteriores. Se han resumido en forma detallada correcciones para la mezcla parcial del líquido y un coeficiente variable de distribución (Zief y Wilcox, *op. cit.*, p. 47).

Variables pertinentes en la fusión por zonas Las variables predominantes en la fusión por zonas son el número de pasadas, la relación de la longitud de lingote respecto a la longitud de la zona, la velocidad de congelación y el grado de mezcla en la fase líquida. En la figura 17-6 se muestra la redistribución mayor de soluto que se produce al aumentar el número de pasadas. Se utilizan comúnmente relaciones de longitud de lingote respecto a la longitud de zona de cuatro a diez (Zief y Wilcox, *op. cit.*, p. 624). Se encuentra una excepción cuando se utiliza una sola pasada. En este caso, la longitud de la zona tiene

que ser igual que la del lingote; o sea la congelación normal proporciona la separación máxima cuando sólo se utiliza una pasada.

La velocidad de congelación y el grado de mezcla tienen efectos sobre la redistribución de solutos, similares a los que se vieron antes para la congelación normal. Las velocidades de desplazamiento zonal de 1 cm/h, para sistemas orgánicos, 2.5 cm/h para metales y 20 cm/h para semiconductores, son comunes. Además de la velocidad de desplazamiento zonal, las condiciones de calentamiento afectan la velocidad de congelación. Zief y Wilcox (*op. cit.*, p. 192) presentaron un resumen detallado de los métodos de calentamiento y enfriamiento para la fusión por zonas. La mezcla directa de la región líquida es más difícil para la fusión por zonas que para la congelación normal. La agitación mecánica complica el aparato y hace aumentar las probabilidades de contaminación de fuentes exteriores. Se produce cierta mezcla debido a la convección natural. Se han desarrollado métodos para agitar magnéticamente la zona, utilizando la interacción de una corriente y un campo magnético (Pfann, *op. cit.*, p. 104), para los casos en que el material de carga sea un conductor razonablemente bueno.

Aplicaciones La fusión por zonas se ha utilizado para purificar centenares de materiales inorgánicos y orgánicos. Se han purificado mediante la fusión por zonas muchas clases de compuestos inorgánicos que incluyen semiconductores, compuestos intermetálicos, sales iónicas y óxidos. También se han fundido por zonas materiales orgánicos de muchos tipos. Schildknecht y colaboradores (*op. cit.*, p. 710) exploraron la fusión por zonas de muchos materiales orgánicos. También fundieron por zonas soluciones acuosas de sustancias volatilizables en vapor, enzimas, bacterias y plancton. Zief y Wilcox (*op. cit.*, p. 624) compilaron tablas que dan referencias y condiciones operacionales para materiales tanto inorgánicos como orgánicos, con puntos de fusión que van de -115°C a más de 3000°C .

Algunos materiales son tan reactivos que no se pueden fundir por zonas hasta un grado elevado de pureza en un recipiente. Keck y colaboradores [*Phys. Rev.*, 89, 1297 (1953)] desarrollaron técnicas de zona flotante en las cuales la zona fundida se mantiene en su lugar debido a su propia tensión superficial.

Pfann (*op. cit.*, p. 171) describió aparatos para la fusión zonal continua. Esta técnica ofrece la ventaja de un acercamiento estrecho a la distribución final, que, por lo común, no resulta práctico en las operaciones por lotes.

Kennedy y colaboradores (Zief, *Purification of Inorganic and Organic Materials*, p. 261, Marcel Dekker, New York, 1969) presentaron datos de rendimiento para la refinación de zona continua del ácido benzoico.

CRISTALIZACIÓN EN COLUMNA

La realización de la cristalización dentro de una columna con un flujo a contracorriente de los cristales y el líquido, puede dar lugar a un producto con mayor pureza que la cristalización o destilación convencionales. El concepto de trabajo consiste en formar una fase cristalina, ya sea interna o externamente, y luego transportar los sólidos a través de un flujo a contracorriente de líquido enriquecido con reflujo. El problema para la práctica de esta tecnología es la dificultad para controlar el movimiento de la fase sólida. A diferencia de la destilación, que utiliza las diferencias de gravedad específica entre las fases líquida y vapor, la cristalización a partir de la fusión incluye el contacto de las fases sólida y líquida, que tienen casi las mismas propiedades físicas. Con frecuencia, las densidades de las fases son muy cercanas y el asentamiento por gravedad de la fase sólida puede ser lento e ineficaz. El reto para el diseño del equipo en el que se realiza la cristalización en columna ha dado por resultado gran número de configuraciones para lograr un movimiento confiable de la fase sólida, un elevado rendimiento y pureza del producto y una adición y eliminación eficiente de calor. Se ha comercializado un número relativamente pequeño de equipos integrados.

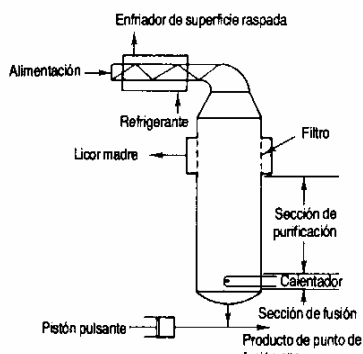


FIG. 17-7 Cristizador de columna alimentada en el extremo.

Los cristizadores en columna se han sistematizado en los dispositivos con **alimentación por el extremo o por el centro**, dependiendo de si la ubicación de la alimentación es aguas arriba o abajo de la sección de formación de los cristales. En la figura 17-7 se muestran las características de una columna comercial con alimentación en el extremo, descrita por McKay *et al* [Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., no. 25, 55, 163 (1969)] para la separación de xilenos. Los cristales se forman por el enfriamiento indirecto de la fusión en intercambiadores de calor de superficie raspada y la suspensión resultante se introduce a la columna por la parte superior. Este tipo de columna no tiene partes mecánicas internas para el transporte de los sólidos y en su lugar se utiliza el gradiente hidráulico, para forzar el paso de los sólidos a través de la columna hacia la zona de fusión. El residuo de líquido se elimina por medio de un filtro colocado directamente encima del fundidor. Por medio de un émbolo de pulso en la descarga del producto se mejora la eficiencia de lavado y la confiabilidad de la columna.

En la figura 17-8 aparecen las características de una columna horizontal con alimentación central [Brodie, Aust. Mech. Chem. Eng. Trans., 37 (mayo, 1979)] que se ha comercializado para la purificación continua de naftaleno y para-diclorobenceno. La alimentación de líquido entra a la columna entre la zona caliente de purificación y la sección fría de congelación o recuperación. Los cristales se forman en el interior, por enfriamiento directo de la fusión, a través de las paredes de la zona de refinación y recuperación. El líquido residual, en el que ya no hay producto, sale de la sección más fría de la columna. Un transportador de tornillo controla el transporte de sólidos a través de la unidad.

Otro diseño con alimentación central que se ha utilizado comercialmente en una etapa de preparación es la columna vertical con transportador de tornillo, informada por Schildknecht [Angew. Chem., 73, 612

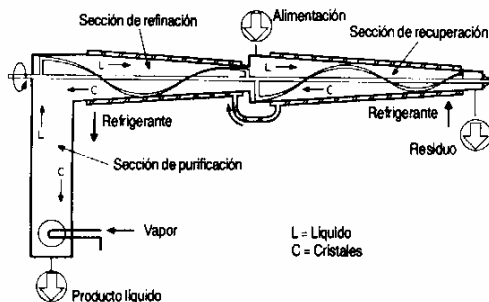


FIG. 17-8 Cristizador de columna horizontal con alimentación central. (C. W. Nofsinger Co.)

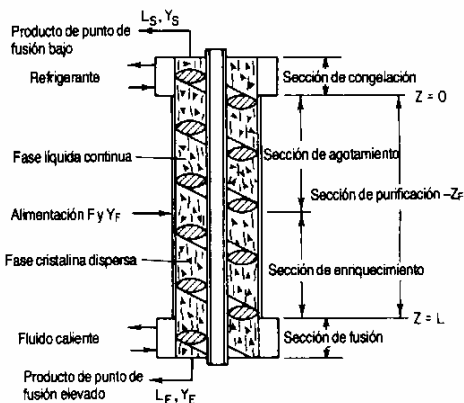


FIG. 17-9 Cristizador de columna de alimentación central con un transportador de tipo en espiral.

(1961)]. En este dispositivo, una versión del cual aparece en la figura 17-9, la fase cristalina dispersa se forma en la sección de congelación y es transportada hacia abajo, de una manera controlada, por un tornillo giratorio con o sin vibración vertical.

Se han observado diferencias en el comportamiento de las configuraciones de las columnas con alimentación en el extremo y central. En consecuencia, el análisis de los cristizadores de columna con alimentación central y en el extremo se presentan en forma separada. Powers (Zief y Wilcox, *op. cit.*, p. 343) y Atwood (*op. cit.*) revisaron el diseño y la operación de ambas columnas. En la tabla 17-2 aparece una comparación de estos dispositivos.

TABLA 17-2 Comparación del funcionamiento de los cristizadores a partir de la fusión

Columna con alimentación central	Columna con alimentación en el extremo
La fase sólida se forma internamente, por lo tanto, sólo corrientes líquidas entran y salen de la columna.	La fase sólida se forma en el equipo externo y se alimenta, como suspensión, a el purificador.
El reflujo interno se puede controlar sin afectar el rendimiento del producto.	El reflujo máximo interno de líquido está determinado por las condiciones termodinámicas de la alimentación en relación con la corriente de producto. Un reflujo excesivo disminuye el rendimiento de producto.
La operación puede ser continua o intermitente, con reflujo total.	No es posible la operación a reflujo total.
Las columnas con alimentación central se pueden adaptar para ambos sistemas, el eutéctico y el de solución sólida.	Las columnas con alimentación en el extremo son ineficientes para la separación de los sistemas de solución sólida.
En las zonas de fusión y purificación se pueden formar concentraciones en la fase sólida de alta y baja porosidad.	Las columnas con alimentación en el extremo se caracterizan por la baja porosidad de los sólidos de empaque en las zonas de fusión y purificación.
El escalamiento depende de la complejidad mecánica del sistema de transporte del cristal y las técnicas para la eliminación de calor. Las columnas verticales con espiral vibratoria están limitadas a un diámetro aproximado de 0.2 m, pero existen columnas horizontales de varios metros	El escalamiento está limitado por el diseño del fundidor y/o la sección de lavado del cristal. Existen columnas verticales y horizontales de varios metros de diámetro.

Cristizador de c
guras 17-8 y 17-9 se n
con alimentación cen
tilación, estos dispo
una sección de cong
suelto a partir de lico
en contacto a contra
fusión y reflujo de lo
las secciones de refi
La sección entre la ub
ce como sección de r
ción entre la alimenta
zona de recuperación
enfriamiento en el lac
cristalizadores de col
ración en forma inver
que el producto refin
por la sección calien
frio, como en la desti

Las velocidades de purificación en un cr porque las transición y calor ocurren en fo la fase sólida cristali ocurren en varias zo también es difícil de sólida y líquida se v transporte de los sól para suspensiones di sólidos.

La mayoría de los mento diferencial de alimentación y el fu del cristal en la secci la tabla 17-3 se resu ratura se dan para las sistemas que forman

TABLA 17-3 Inv en columna

Soluciones sólidas
Reflujo total—régim
Reflujo total—dinám
Continuo—régimen
Continuo—dinámico
Sistemas eutécticos
Reflujo total—régim
Reflujo total—dinám
Continuo—régimen
Continuo—dinámico
1. Powers, Symposi
ruhe, 1963.
2. Anikin, Dokl. Ak
3. Albertins <i>et al.</i> ,
4. Gates <i>et al.</i> , Am
5. Henry <i>et al.</i> , Am
6. Schildknecht <i>et</i>
7. Arkenbout <i>et al</i>
8. Betts <i>et al.</i> , App
9. McKay <i>et al.</i> , C
10. Bolsaitis, Chem
11. Moyers <i>et al.</i> , A
12. Giffin, M.S. U
1975.
13. Brodie, Aust. M



central con un transportador

parece en la figura de congelación, por un tornillo

mento de las configuraciones y central. En columna con alimentación separada. Powers revisaron el diseño y aparece una com-

Alimentación de los

alimentación en el extremo

forma en el equipo neta, como purificador.

o interno de líquido o por las dinámicas de la relación con la ducto. Un reflujo muy el rendimiento

operación a reflujo

la alimentación en el eficientes para la sistemas de

la alimentación en el caracterizan por la baja y sólidos de zonas de fusión y

está limitado por el idor y/o la sección istal. Existen ales y horizontales s de diámetro.

Cristalizador de columna con alimentación central En las figuras 17-8 y 17-9 se muestran dos tipos de cristalizadores de columna con alimentación central. Al igual que en una columna simple de destilación, estos dispositivos se componen de tres secciones distintas: una sección de congelación o recuperación, en donde se congela el soluto a partir de licor impuro; la zona de purificación, donde se ponen en contacto a contracorriente las fases sólida y líquida, y la sección de fusión y reflujo de los cristales. La posición de la alimentación separa las secciones de refinación y recuperación de la zona de purificación. La sección entre la ubicación de la alimentación y el fundidor se conoce como sección de refinación o enriquecimiento, en tanto que la sección entre la alimentación y la sección de congelación se conoce como zona de recuperación. La sección de refinación puede estar provista de enfriamiento en el lado de la pared. En la literatura publicada sobre los cristalizadores de columna se denotan las zonas de refinación y separación en forma inversa a la terminología utilizada en destilación, porque el producto refinado en un cristalizador a partir de la fusión sale por la sección caliente de la columna, en vez de salir por el extremo frío, como en la destilación.

Las velocidades de los procesos que describen los mecanismos de purificación en un cristalizador de columna son altamente complejas, porque las transiciones de fase y los procesos de transferencia de masa y calor ocurren en forma simultánea. La nucleación y crecimiento de la fase sólida cristalina junto con el lavado y fusión de los cristales ocurren en varias zonas del equipo. La hidrodinámica de la columna también es difícil de describir. Los patrones de mezclado de las fases sólida y líquida se ven afectados por factores como el mecanismo de transporte de los sólidos, la orientación de la columna y, en especial para suspensiones diluidas, las características de asentamiento de los sólidos.

La mayoría de los investigadores han puesto su atención en un segmento diferencial de la zona que se encuentra entre la inyección de la alimentación y el fundidor de los cristales. El análisis de la formación del cristal en la sección de recuperación ha recibido poca atención. En la tabla 17-3 se resumen los alcances de los tratamientos que en la literatura se dan para las columnas con alimentación central, tanto para los sistemas que forman soluciones sólidas como para los eutécticos.

TABLA 17-3 Investigaciones sobre los cristalizadores en columna

	Tratamientos	
	Teórico	Experimental
Soluciones sólidas		
Reflujo total—régimen permanente	1, 2, 4, 6	1, 4, 6
Reflujo total—dinámico	2	
Continuo—régimen permanente	1, 4	4, 8, 9
Continuo—dinámico		
Sistemas eutécticos		
Reflujo total—régimen permanente	1, 3, 4, 7	1, 3, 6
Reflujo total—dinámico		
Continuo—régimen permanente	1, 5, 10, 11, 12	5, 8, 9, 10, 11, 13
Continuo—dinámico		

1. Powers, *Symposium on Zone Melting and Column Crystallization*, Karlsruhe, 1963.
2. Anikin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **151**, 1139 (1969).
3. Albertins *et al.*, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **15**, 554 (1969).
4. Gates *et al.*, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **16**, 648 (1970).
5. Henry *et al.*, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **16**, 1055 (1970).
6. Schüldknecht *et al.*, *Angew. Chem.*, **73**, 612 (1961).
7. Arkenbout *et al.*, *Sep. Sci.*, **3**, 501 (1968).
8. Betts *et al.*, *Appl. Chem.*, **17**, 180 (1968).
9. McKay *et al.*, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* no. 25, 55, 163 (1959).
10. Bolsaitis, *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1813 (1969).
11. Moyers *et al.*, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **20**, 1119 (1974).
12. Giffin, M.S. tesis en ingeniería química, University of Delaware, 1975.
13. Brodie, *Aust. Mech. Chem. Eng. Trans.*, **37** (1971).

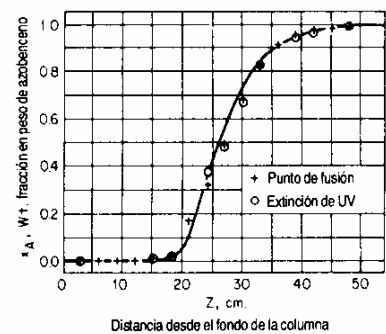


FIG. 17-10 Separación en estado estacionario de azobenceno y estilbena en cristalizador de columna alimentada en el centro con operación de reflujo total. Para convertir centímetros en pulgadas, multiplíquese por 0.3937. (Zief y Wilcox, *Fractional Solidification*, vol. 1, p. 356, Marcel Dekker, New York, 1967.)

Separación de la solución sólida La recristalización es el mecanismo dominante en la purificación para una cristalización en columna de los sistemas de soluciones sólidas. La velocidad de la transferencia de masa resultado de la recristalización está relacionada con las concentraciones de la fase sólida y líquida libres, que están en contacto. Un modelo basado en el concepto de la altura de la unidad de transferencia (HTU), que representa el perfil de composiciones en la sección de purificación para el componente con temperatura de fusión más elevada en un sistema binario de solución sólida, fue informado por Powers *et al.* (en Zief y Wilcox, *op. cit.*, p. 363), para operación con reflujo total. En la figura 17-10 aparecen los datos característicos para la purificación del sistema de solución sólida azobenceno-estilbena. El cristalizador de columna se operó a reflujo total. La línea continua que une los puntos de datos fue calculada por Powers *et al.* (*op. cit.*, p. 364) utilizando un valor experimental de HTU de 3.3 cm.

Separación de los sistemas eutécticos La mayor parte de los tratamientos analíticos de las columnas con alimentación central describen el mecanismo de purificación en una columna adiabática con tornillo vibratorio (Fig. 17-9). Sin embargo, los análisis de Moyers (*op. cit.*) y Griffin (*op. cit.*) son para una columna no adiabática con lecho denso. No se ha informado sobre el tratamiento diferencial del comportamiento del purificador horizontal (Fig. 17-8); sin embargo, Brodie (*op. cit.*) describió los balances generales de materia y entalpía y los aplicó con resultados igualmente satisfactorios a otros diseños.

Henry (*op. cit.*) desarrolló un modelo de régimen permanente para la sección de purificación basado en un contacto diferencial a contracorriente y las suposiciones de que las velocidades de flujo interno son constantes, al igual que la composición del cristal. La velocidad de flujo interno es constante cuando no ocurre recongelación del reflujo, como en el caso de alimentaciones relativamente puras. El modelo incluye el efecto de la difusión axial de la impureza, inducido por el transportador giratorio y vibratorio y la transferencia de masa entre una fase líquida adherente y el líquido libre enriquecido de lavado. La ecuación que sigue describe la distribución de las impurezas en la sección de enriquecimiento.

Sección de enriquecimiento ($z > z_F$):

$$\frac{Y - Y_F}{Y_F - Y_F} = e^{-(\alpha - z_F)/\Psi_E} \quad (17-8)$$

$$Y_F = \frac{C_E - L_E Y_E}{C - L_E} \quad (17-9)$$

$$\Psi_E = \frac{1}{C - L_E} \left[D\rho A\eta + \frac{\alpha(\alpha + 1)C^2}{Ka\rho} - \frac{\alpha L_E C}{Ka\rho} \right] \quad (17-10)$$

donde Y = fracción masa de impurezas en el líquido libre; Y_F = fracción masa de impurezas en el líquido libre en el punto de alimentación Z_F ; m ; Y_E = fracción masa de impurezas en el producto de la sección de

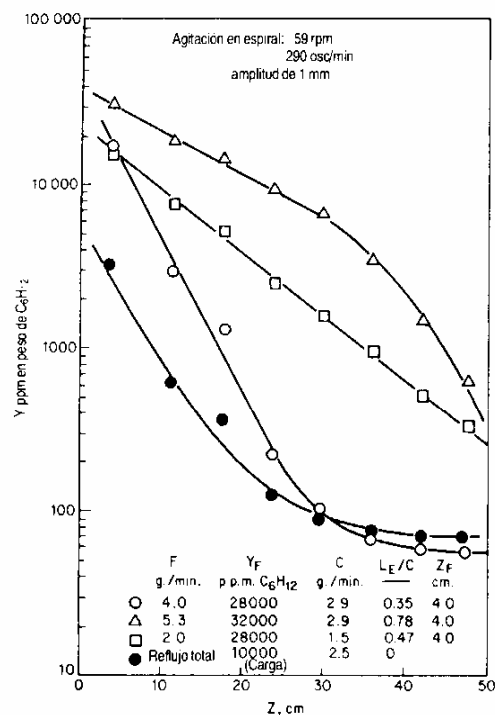


FIG. 17-11 Separación en estado estacionario de benceno-ciclohexano en una columna alimentada por el centro. Para convertir centímetros en pulgadas, multiplíquese por 0.3937; para convertir gramos en libras, multiplíquese por 0.002205. [Datos de Albertins, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 15, 554 (1969); y Henry et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 16, 1055 (1970).]

enriquecimiento; e = fracción masa de impurezas en la fase cristalina; C = velocidad de cristalización, kg/s; L_E = velocidad de producto de enriquecimiento, kg/s; z = posición por debajo de la sección de congelación; m ; α = razón de velocidad de adhesión de líquido a cristales; D = coeficiente eficaz de difusión axial, m^2/s ; η = fracción de volumen de líquido libre; K = coeficiente de transferencia de masa entre el líquido adherido y el libre, m/s ; a = área de entrecara por unidad de volumen, por m; A = sección transversal de la columna normal a la dirección de flujo (área de ventana definida por el transportador y el anillo, m^2) y ρ = densidad del líquido libre, kg/m^3 .

Se expresó una ecuación similar para la sección de separación y estas ecuaciones, junto con un balance restrictivo de materia en las corrientes terminales, se pueden resolver simultáneamente mediante una técnica iterativa (*ibid.*), para obtener los perfiles de composición de la columna. Para utilizar estas ecuaciones en el diseño del equipo debe disponerse de los factores de transferencia de masa Ψ en las secciones de separación y refinación, junto con la composición de la fase cristalina. Esto implica la medición o determinación de parámetros como α , D , η , K y a para el sistema investigado.

La evidencia experimental indica que la dispersión axial de masa en la fase de líquido libre controla la capacidad de purificación de un cristizador de columna, con transportador de tornillo vibratorio y alimentación central. Se demostró que los términos de transferencia de masa tienen poca importancia en el proceso de purificación, lo cual implica la ausencia de una fase líquida adherente, porque la diferencia de composición entre el líquido libre y el adherente no se puede distinguir. La importancia de los términos de transferencia de masa es un

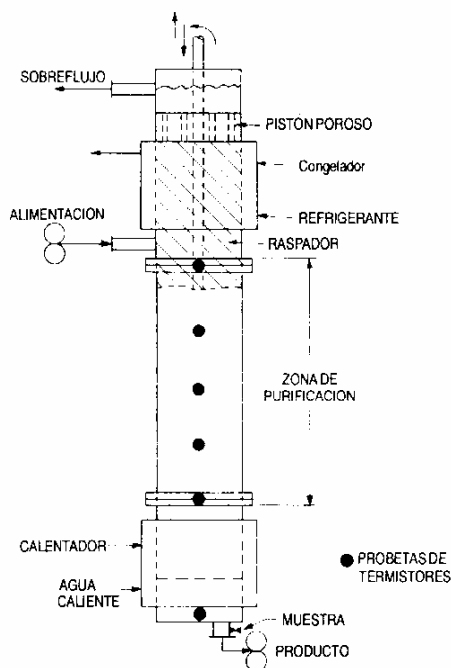


FIG. 17-12 Cristizador de columna, con alimentación central y lecho denso. [Moyers et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 20, 1121 (1974).]

tema de conjetura, porque parámetros como el área de transferencia en la entrecara y la razón de adherencia del líquido respecto al sólido son muy difíciles de determinar en los sistemas de cristalización.

En la figura 17-11 se muestran los perfiles experimentales de la columna para el sistema ciclohexano-benceno, en el cual el ciclohexano es el componente menor. Con reflujo elevado, la composición de la fase líquida se vuelve constante cerca de la sección de fusión. Esto ocurre cuando la composición del líquido libre se aproxima a la composición de la fase cristalina. Las impurezas se concentran en la sección de congelación, hasta un grado más elevado, cuando se opera con reflujo total en lugar de la operación continua. Por consiguiente, el contenido de impurezas en los cristales es mayor para la operación con reflujo total y la purificación final del producto está limitada. Esta dependencia de las inclusiones de los cristales sobre la concentración de las impurezas en el congelador es una restricción para la pureza máxima del producto.

Moyers et al. (*op. cit.*) probaron una columna con alimentación central y lecho denso (Fig. 17-12) con formación interna del cristal y reflujo variable. En el desarrollo teórico (*ibid.*) se utilizó un modelo no adiabático con dispersión axial y flujo tapado para describir el comportamiento de toda la columna. Los términos que describen el transporte de la impureza en la interfase entre el líquido adherente y libre no se consideraron. Se utilizó un método iterativo numérico para resolver la ecuación diferencial resultante de segundo orden. En la figura 17-13 se muestra la variación característica de los flujos de líquido y sólido, calculados para una columna de lecho denso. Un cambio brusco en el flujo de líquido ocurre en la posición de la alimentación. Una cantidad moderada de fusión se presenta en la sección de purificación de la columna. Los perfiles calculados de temperatura se muestran en la figura 17-14 e indican la sensibilidad del perfil de temperatura de la columna respecto a la magnitud del mezclado axial del líquido. Se pre-

dice un máximo en el reducida. Se observa temperatura abajo de presentes en la fase lí. Una comparación en los cristalizadores torio aparece en la tal

TABLA 17-4 Con dispersión axial, j

Tipo de c

Cristalizador con alimen
vibratorio)
Cristalizador con alimen
vibratorio)
Columna a contracorrien
Cristalizador con alimen

Referencias:

1. Albertins et al., *Am.*
2. Gates et al., *Am. In.*
3. Ritter, Ph.D. thesis, I
4. Moyers et al., *Am.*

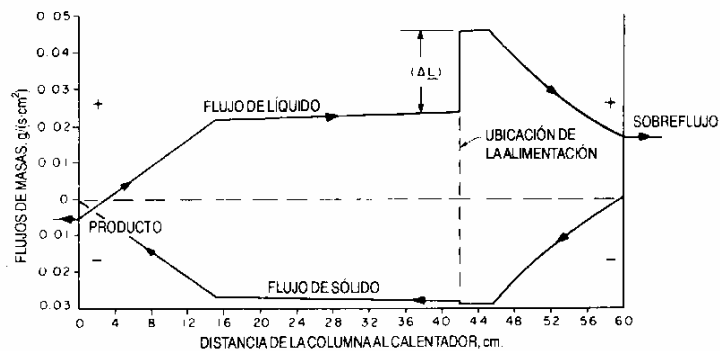


FIG. 17-13 Flujos en masa calculados del líquido y el sólido para un cristizador de columna con lecho denso. Para convertir centímetros en pulgadas, multiplíquese por 0.3937; para convertir gramos por segundo-centímetro cuadrado en libras por hora-pie cuadrado, multiplíquese por 73.75 [Moyers et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **20**, 1121 (1974).]

dice un máximo en el punto de alimentación para una dispersión axial reducida. Se observó experimentalmente un incremento brusco de temperatura abajo del punto de alimentación, lo que indica que están presentes en la fase líquida condiciones cercanas al flujo tapado.

Una comparación de los coeficientes de dispersión axial obtenidos en los cristalizadores de lecho denso y transportador de tornillo vibratorio aparece en la tabla 17-4. Las columnas de lecho denso se aproxima-

man a los coeficientes de dispersión axial en forma similar a las columnas densamente empacadas de lavado con hielo.

El concepto de reflujo mínimo, en relación con la operación de un cristizador de columna, fue presentado por Brodie (*op. cit.*) y se aplica a todos los tipos de cristalizadores de columna, incluso a las unidades con alimentación en el extremo. Para estabilizar la operación de la columna, el calor sensible de los sólidos subenfriados que entran a la zona de fusión debe estar balanceado o excedido por el calor de fusión de la sustancia derretida que se somete a reflujo. La relación que muestra la ecuación (17-11) describe el requerimiento de reflujo mínimo para la operación adecuada de la columna.

$$R = (T_P - T_F) C_P \lambda \quad (17-11)$$

donde R = razón de reflujo, g de reflujo/g de producto; T_P = temperatura del producto, °C; T_F = temperatura de la alimentación saturada, °C; C_P = calor específico de los cristales sólidos, cal/(g·°C); y λ = calor de fusión, cal/g.

Toda la fusión sometida a reflujo se recongela si el reflujo suministrado es igual al calculado mediante la ecuación (17-11). Cuando el reflujo suministrado es más elevado que el mínimo, se requieren chaquetas de enfriamiento en la zona de refinación o enfriamiento adicional en la zona de recuperación, para mantener la recuperación del producto. Ya que las fusiones de alta pureza se alimentan a temperaturas

TABLA 17-4 Comparación de los coeficientes de dispersión axial, para varios contactores líquido-sólido

Tipo de columna	Coefficiente de dispersión, cm²/s	Referencia
Cristalizador con alimentación central (espiral vibratoria)	1.6-3.5	1
Cristalizador con alimentación central (espiral vibratoria)	1.3-1.7	2
Columna a contracorriente con lavado de hielo	0.025-0.17	3
Cristalizador con alimentación central	0.12-0.30	4

Referencias.

1. Albertus et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **15**, 554 (1969).
2. Gates et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **16**, 648 (1970).
3. Ritter, Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1969.
4. Moyers et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **20**, 1119 (1974).

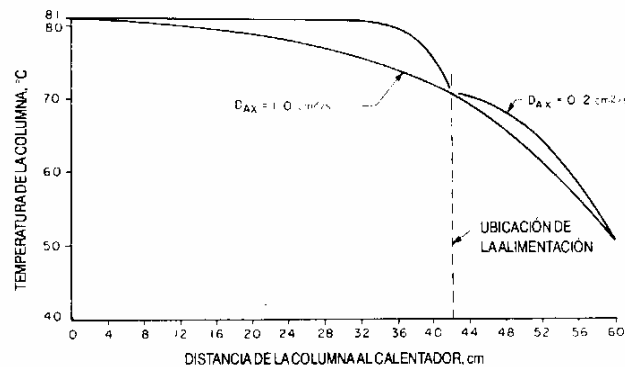


FIG. 17-14 Perfiles calculados de temperatura en la columna. Para convertir centímetros cuadrados por segundo en pies cuadrados por hora, multiplíquese por 3.875; para convertir centímetros en pulgadas, multiplíquese por 0.3937; °F = 9/5 °C + 32. [Moyers et al., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **20**, 1121 (1974).]

cercanas al punto de congelación del componente puro, a menos que se agregue una chaqueta de enfriamiento se realiza muy poca recongelación.

Variables significativas Para utilizar el diseño de un cristallizador de columna o el modelo de valor nominal se tiene que identificar gran número de parámetros, muchos de los cuales son de naturaleza empírica y deben determinarse en firma experimental en un equipo idéntico al dispositivo específico que se evalúa. Por consiguiente, la evaluación macroscópica de los sistemas a escala piloto es la regla en vez de la excepción. Incluidos en esta larga lista de parámetros críticos están factores como el nivel de impureza atrapada en la fase sólida, la calidad del producto en función de la razón de reflujo, el grado de mezclado axial de sólidos y líquidos en el equipo en función del diseño del transportador de sólidos, el tamaño y la forma de los cristales producidos y la facilidad para el manejo de los sólidos dentro de la columna. Por lo general, el calor se elimina a través de las superficies metálicas; por lo tanto, la estabilidad de la solución en el subenfriamiento puede ser otro factor importante de diseño.

Aplicaciones El cristallizador de columna con alimentación central y transportador de tornillo vibratorio (Fig. 17-9) se ha utilizado a escala de preparación; sin embargo, la columna horizontal (Fig. 17-8) conocida como **purificador de Brodie**, se ha logrado comercializar para la producción a gran escala de *para*-diclorobenceno y naftaleno. Una planta diseñada para producir 6000 ton/año de *para*-diclorobenceno con una pureza de 99.9% a partir de una alimentación enriquecida a 95% y una unidad diseñada para producir 7200 ton/año de naftaleno refinado, a partir de una alimentación de grado itálico con un punto de cristalización aproximado de 78°C, fueron informadas por Muir [79th nat. meet., AIChE, Houston, 1975].

La columna con transportador de tornillo se ha utilizado para purificar mezclas binarias y de componentes múltiples de ambos tipos, el eutéctico y el de solución sólida, que incluyen los hidrocarburos aromáticos y alifáticos, sistemas acuosos y ácidos grasos. Powers *et al.* [en Zief y Wilcox, *op. cit.*, p. 355] presentan una revisión de los datos de comportamiento. Muchos productos se han probado satisfactoriamente en un purificador grande de Brodie a escala piloto [Chem Eng., (Feb. 13, 1978)], e incluyen benceno, ácido monocloroacético, *para*-nitroclorobenceno, *para*-xileno, y *para*-nitrotolueno.

Los datos de costos comparativos para los cristallizadores a partir de la fusión son escasos. La técnica es menos convencional y es específica para la aplicación considerada. Zief y Wilcox (*op. cit.*, p. 603) resumen

TABLA 17-5 Ventajas y desventajas de la cristalización en columna, en comparación con otros métodos de purificación y separación*

Criterios de selección	Cristalización o lavado por etapas	Destilación	Cristalización en columna
1. Campo de aplicación			
a. Número de productos orgánicos	Moderada (50)	Muy alta (1000)	Moderada (50)
b. producción máxima, ton/año	50 000	100 000	50 000
2. Experiencia industrial	Moderada	Muy grande	Pequeña
3. Confiabilidad	Moderada	Buena	Buena
4. Costos relativos			
a. Inversión	100-120	60-120	100
b. Energía	Baja	Alta	Muy baja
c. Mantenimiento	Alta	Pequeña	Pequeña
d. Personal	Moderada	Pequeña	Pequeña
e. Pérdidas por arranque	Moderada	Ninguna	Ninguna
5. Pureza del producto	Moderada	Moderada a alta	Muy alta
6. Corrosión	Moderada	Alta	Poca

* Datos obtenidos por comunicación personal de la compañía C. W. Nofsinger.

la mayor parte de la información disponible. Los costos característicos del purificador de Brodie comienzan en aproximadamente 1 centavo por libra y se incrementan, dependiendo de la capacidad y la aplicación (información proporcionada por R. F. Muir en comunicación privada, 1979). En la tabla 17-5 aparece una comparación amplia de los factores de costos para los cristallizadores de columna en relación con los otros métodos de separación.

Cristallizador de columna con alimentación en el extremo En la década de los cincuenta, Phillips Petroleum Company desarrolló y comercializó con éxito las columnas con alimentación en el extremo. En la figura 17-7 aparecen las secciones de una columna característica con alimentación en el extremo, conocida a menudo como columna de Phillips. El licor impuro se extrae a través de filtros localizados entre la zona de congelación del producto y el fundidor, en vez de estar en el extremo de la zona de congelación, como ocurre en las unidades con alimentación central. El mecanismo de purificación en las unidades alimentadas por el extremo es básicamente el mismo que para los dispositivos alimentados por el centro. Sin embargo, en una columna con alimentación en el extremo existen restricciones de reflujo y un alto nivel de compactación de sólidos ocurre cerca del fundidor. Se ha observado que la composición de líquido libre y la fracción de sólidos son prácticamente constantes en toda la sección de purificación, pero muestran una discontinuidad brusca cerca de la zona de fusión [McKay *et al. Ind. Eng. Chem.*, 52, 197 (1969)]. En la tabla 17-6 aparece una lista de los investigadores del comportamiento de las columnas con alimentación en el extremo. Obsérvese que las columnas alimentadas por el extremo sólo se utilizan para la purificación de sistemas eutécticos y no se pueden operar a reflujo total.

TABLA 17-6 Investigaciones sobre los cristallizadores con alimentación en el extremo

Sistemas eutécticos	Tratamientos	
	Teórico	Experimental
Continuo—régimen permanente	1, 2, 4	1, 4
Intermitente	3	3

1. McKay *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 6, 16 (1967).
2. Player, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 8, 210 (1969).
3. Yagi *et al.*, *Kagaku Kagaku*, 72, 415 (1963).
4. Shen y Meyer, *Prepr. 19F, AIChE Symp.*, Chicago, 1970.

Teoría La transferencia de calor entre los cristales y el líquido libre desempeña un papel predominante en la sección de purificación. Puesto que con frecuencia se procesan alimentaciones relativamente impuras, son comunes las diferencias axiales de temperaturas de 40 a 50°C. Los cristales en las lechadas o suspensiones de alimentación se subenfrian sustancialmente. La transferencia de calor entre los cristales subenfriados y el líquido libre causa la recongelación de una porción de la corriente líquida. Debido a esto aumenta la fracción de sólidos en la región de la columna situada inmediatamente por encima de la sección de fusión. Esta recongelación, que produce un lecho denso de sólidos en la región más baja de la columna, es necesaria para el funcionamiento adecuado (McKay, *loc. cit.*). La mayor parte de la purificación tiene lugar en esta región del lecho, como se pone de manifiesto por la discontinuidad de composiciones que se mencionó antes. Se recalca que el contenido elevado de sólidos que se produce en la sección de purificación de la columna alimentada en el extremo está en contraste con el contenido uniforme y bien fluidizado de sólidos de sección de purificación de una columna de fase diluida alimentada en el centro. La lechada de cristal-líquido que entra a una columna alimentada en el extremo, es usualmente hasta de 50% de sólidos al entrar a la columna (McKay, *loc. cit.*) y forma un lecho denso e inmóvil en el fondo de la sección de purificación (la fracción en peso de sólidos en el fondo de la columna puede sobrepasar el 95%).

Player (*op. cit.*) desarrolló un modelo para la columna alimentada en el extremo, que incluye la recongelación del líquido libre y el desplazamiento miscible del líquido ocluido asociado con la fase cristalina. Él considera la región superior de la sección de purificación (véase

la Fig. 17-7) como una: tras que una porción n forma un lecho denso d purificación. Su método posición de líquido con de fusión y, por consi datos de rendimiento d extremo.

La sensibilidad de la fase cristalina y la cant Player (*op. cit.*):

$$X_1$$

donde X_1 = composición sólido a la zona de con los sólidos en la zona d a la zona de purificaci y W_2 = flujo de líquid 100 unidades de flujo y de purificación y comp ción del producto X_1 = del cristal ($Y_2 = 0.99$, $X_1 = 0.9992$).

Para el ejemplo mo ligeramente mediante subenfriados. El análisis fusión con pureza elev del contenido de impu se pueden lograr en la se enriquece en forma el alto grado de comp talizadores de colum cual se puede atribuir mo el mezclado axial do de los cristales cor que sale de la zona de cir, mayor que el requ logra una elevada pur cristales.

Los datos de funcio leno indican que casi corriente de alimentac que el líquido que se r gelado en forma efica subenfriados. Apartir se ha obtenido un pr *para*-xileno. La figuri de la sección transver sas purezas de los pro

Variables significa pulsatorio para obti rriente con el flujo de pulso es función del McKay (en Zief y W mientos adecuados de bución del diámetro d lumna. Estas variabl eliminación del líquic tración de la columna. les en el fondo de la s de cristal incluido. M sobre el comportamie El nivel de impure manera importante el purificación está fuer ocurre en la sección e

e. Los costos característicos proximadamente 1 centavo; la capacidad y la aplicación en comunicación privada, ración amplia de los factores en relación con los otros

atación en el extremo En leum Company desarrolló y alimentación en el extremo. es una columna característica a menudo como columna de s de filtros localizados entre andor, en vez de estar en el) ocurre en las unidades con urificación en las unidades e el mismo que para los dis-bargo, en una columna con cciones de reflujo y un alto ecerca del fundidor. Se ha ob-e y la fracción de sólidos son cción de purificación, pero eerca de la zona de fusión (1969)). En la tabla 17-6 apa-ortamiento de las colum-rfvese que las columnas ali-para la purificación de :a reflujo total.

re los cristalizadores

Tratamientos	
Teórico	Experimental
1, 2, 4	1, 4
3	3

ts. Dev., 6, 16 (1967).
 . 8, 210 (1969).
 3).
 Chicago, 1970.

e los cristales y el líquido li- la sección de purificación. limentaciones relativamente ales de temperaturas de 40 a ensiones de alimentación se ncia de calor entre los crista- la recongelación de una por- aumenta la fracción de sól- mediatamente por encima de que produce un lecho denso olumna, es necesaria para el it.). La mayor parte de la pu- scho, como se pone de mani- ones que se mencionó antes, sólidos que se produce en la limentada en el extremo está bien fluidizado de sólidos de de fase diluida alimentada en que entra a una columna ali- na de 50% de sólidos al entrar n lecho denso e inmóvil en el acción en peso de sólidos en el 95%).

para la columna alimentada ón del líquido libre y el des- asociado con la fase cristali- ección de purificación (véase

la Fig. 17-7) como una zona de compactación para los cristales, mientras que una porción relativamente pequeña del volumen en que se forma un lecho denso de cristales sirve, en realidad, como sección de purificación. Su método predice una discontinuidad tanto en la composición de líquido como en el contenido de sólidos cerca de la sección de fusión y, por consiguiente, debe resultar valioso para interpretar datos de rendimiento de cristalizadores de columna alimentados en el extremo.

La sensibilidad de la pureza del producto respecto a la calidad de la fase cristalina y la cantidad de reflujo recongelado fue expresada por Player (*op. cit.*):

$$X_1 = \frac{S_2 Y_2 + (W_1 - W_2)}{S_2 + (W_1 - W_2)} \quad (17-12)$$

donde X_1 = composición del producto, en fracción masa; S_2 = flujo de sólido a la zona de compactación, en kg/(s·m²); Y_2 = composición de los sólidos en la zona de compactación; W_1 = flujo de líquido que entra a la zona de purificación (es decir, el reflujo procedente del fundidor); y W_2 = flujo de líquido que sale de la zona de compactación. Si S_2 = 100 unidades de flujo y el cambio de flujo de líquido a través de la zona de purificación y compactación tiene un valor de 24.59, la composición del producto X_1 se puede calcular como una función de la calidad del cristal (Y_2 = 0.99, X_1 = 0.992; Y_2 = 0.995, X_1 = 0.996; Y_2 = 0.999, X_1 = 0.9992).

Para el ejemplo mostrado, la calidad del producto sólo se mejora ligeramente mediante la recongelación del reflujo sobre los cristales subenfriados. El análisis de Player indica que la recongelación de la fusión con pureza elevada sólo enriquece la fase sólida, por dilución del contenido de impurezas y, al menos para los niveles de reflujo que se pueden lograr en las columnas con alimentación en el extremo, no se enriquece en forma significativa el producto final. Se sugiere que el alto grado de compactación de los sólidos que ocurre en los cristalizadores de columna con alimentación en el extremo (parte de la cual se puede atribuir a la recongelación del reflujo) reduce al mínimo el mezclado axial. En consecuencia, se logra un excelente lavado de los cristales con pequeñas cantidades de reflujo. Si el líquido que sale de la zona de compactación es ligeramente positivo (es decir, mayor que el requerido para calentar los sólidos subenfriados) se logra una elevada pureza por medio del mecanismo de lavado de los cristales.

Los datos de funcionamiento referentes a la purificación de *para*-xileno indican que casi el 100% de los cristales que se encuentran en la corriente de alimentación se retiran en forma de producto. Esto sugiere que el líquido que se refluja a partir de la sección de fusión es recongelado en forma eficaz por el flujo a contracorriente de los cristales subenfriados. Apartir de una alimentación de 65% peso de *para*-xileno se ha obtenido un producto de alta fusión de 99.0 a 99.8% peso de *para*-xileno. La figura 17-15 ilustra la relación de capacidad del área de la sección transversal de la columna en lo que concierne a las diversas purezas de los productos.

Variables significativas Por lo general, se utiliza un dispositivo pulsatorio para obtener un transporte eficiente del cristal a contracorriente con el flujo de líquido libre. El desplazamiento requerido del pulso es función del área de la sección transversal de la columna. McKay (en Zief y Wilcox, *op. cit.*, p. 438) determinó los desplazamientos adecuados del pulso. La naturaleza de los cristales y la distribución del diámetro de partícula afectan el comportamiento de la columna. Estas variables desempeñan un papel predominante en la eliminación del líquido y la retención de los sólidos, en la zona de filtración de la columna. Además, la porosidad del lecho denso de cristales en el fondo de la sección de purificación se ve afectada por el tipo de cristal incluido. McKay (*loc. cit.*) revisó el efecto de estas variables sobre el comportamiento de la columna.

El nivel de impurezas en la alimentación de la columna afecta de manera importante el comportamiento de la unidad. El mecanismo de purificación está fuertemente asociado al grado de recongelación que ocurre en la sección de purificación. Sin embargo, se presenta recon-

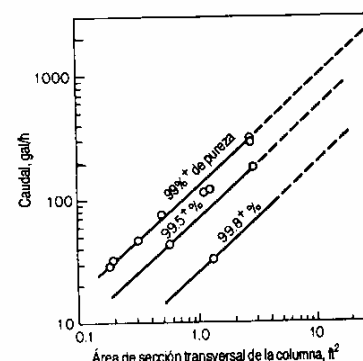


FIG. 17-15 Capacidad de columna pulsante en función del tamaño de la columna para una alimentación de 65% de *p*-xileno. Para convertir galones por hora en metros cúbicos por hora, multiplíquese por 0.003785; para convertir pies cuadrados en metros cuadrados, multiplíquese por 0.0929. (McKay *et al.*, pre-impression, 59th nat. meet., AIChE, East Columbus, Ohio.)

gelación sólo si los cristales se alimentan a la columna considerablemente subenfriados. Por consiguiente, las columnas con alimentación en el extremo pueden no ser útiles para el procesamiento de alimentaciones relativamente puras (0.1 a 3% en peso de impurezas), por su incapacidad para lograr la recongelación adecuada.

Aplicaciones Los cristalizadores de columna con alimentación en el extremo se pueden utilizar para la purificación de muchos sistemas del tipo eutéctico y para los sistemas acuosos y orgánicos (McKay, *loc. cit.*). Los cristalizadores de columna se han utilizado para la separación de isómeros del xileno, pero en la actualidad otras técnicas de separación han reemplazado a la cristalización.

Otras técnicas Con una alimentación diluida, a menudo es recomendable, desde un punto de vista económico y de control del diámetro de partícula, enfriar la alimentación y formar una suspensión de los cristales en un equipo separado, para después cargar la suspensión de cristales directamente a la zona de purificación de una columna con alimentación en el extremo. La realización de la solidificación y purificación en equipos separados no cambia básicamente la naturaleza de la alimentación en el extremo de la operación.

Para el tipo de columnas de lavado con hielo, desarrolladas para la desalinización por congelación (Zief y Wilcox, *op. cit.*, p. 451) se tienen instalaciones para la fusión y el reflujo del producto congelado, en este caso, el agua. Junto con el equipo externo adecuado para la formación del cristal, las columnas de lavado con hielo se pueden adaptar para la concentración del soluto o para la recuperación y refinación de productos orgánicos y acuosos (Concentration Specialists, Inc., Andover, Mass.). Para sistemas muy diluidos, se recomiendan las columnas en etapas. Recientemente se inventó un purificador continuo clasificado como de alimentación en el extremo, en el cual la lechada o suspensión de cristales se forma en un equipo externo separado, que puede ser un hojuelador de tambor o un recipiente [Chem. Eng. (Abril, 1979)]. La suspensión se carga del equipo de cristalización a una columna vertical que tiene un fundidor en la parte superior, un drenaje de licor agotado en el fondo y un transportador de tornillo para elevar los sólidos a la zona de fusión. Se ha informado la existencia de dos plantas en Japón: una produce *para*-diclorobenceno y la otra, 3,5-dicloroanilina.

La cristalización en columna con alimentación en el extremo, ya sea que se practique con una sola columna o con varias piezas de equipo, no es una técnica convencional de separación y tiende a ser muy específica para la operación que se considera. En una recopilación de los datos de costos (Zief y Wilcox, *op. cit.*, p. 603) se resume la mayor parte de la información disponible.

SUBLIMACIÓN

REFERENCIAS GENERALES: Nord, *Chem. Eng.*, **58**(9), 157 (1951); Gillot y Goldberger, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **65**(91), 36-42 (1969); Rutner, Goldfinger y Hearn, *Condensation and Evaporation of Solids*, Gordon y Breach, London, 1964. Patentes de E.U. 1,324,716; 1,324,717; 1,464,844; 1,987,301; 2,214,838; 2,252,052; 2,310,188; 2,499,255; 2,583,013; 2,607,440; 2,608,472; 2,628,892; 2,676,092; 2,737,439; 2,740,527; 2,742,342; 2,743,169. Patentes alemanas 1,016,236 y 1,017,141. Patentes británicas 142,902; 173,789; 447,759; 644,941; 700,143. Patente francesa 948,039.

INTRODUCCIÓN

Sublimación Es la vaporización de una sustancia a partir de la fase sólida, hasta el estado de vapor, sin que se forme una fase líquida intermedia. **Desublimación** es la condensación directa de vapor a sólido. Un **proceso de sublimación** o, simplemente, **sublimación**, significa un procedimiento mediante el cual una sustancia sufre una transición de éstas o una combinación de ellas.

La sublimación se utiliza para materiales que no se pueden purificar con facilidad mediante las operaciones unitarias mejor conocidas. La sublimación se ha utilizado frecuentemente para separar un componente volátil de otros esencialmente no volátiles, como, por ejemplo, para separar el azufre de sus impurezas o para purificar el ácido benzoico. Se ha observado un interés creciente por la separación de mezclas de componentes volátiles mediante métodos de sublimación [Gillot y Goldberger, *loc. cit.*; Holden y Bryant, *Sep. Sci.*, **4**(1), 1-13 (1969)]. La sublimación fraccionada es análoga a la destilación, con la excepción de que los componentes volátiles se separan a partir de la fase sólida en lugar de hacerlo a partir de la fase líquida.

La sublimación, como instrumento de separación, se debe tomar en cuenta cuando, según Nord (*loc. cit.*): 1) el material sea inestable o sensible a la temperatura o a la oxidación; 2) sea conveniente producir un artículo sólido directamente a partir del vapor; o sea, para ciertos tipos y tamaños de cristales o determinado aspecto del producto; 3) el producto que se debe recuperar no es volátil y si es sensible al calor, además de que se debe separar de un material volátil; por ejemplo, en la desecación por congelación; 4) el material que se tiene que recuperar tiene un punto elevado de fusión y, si se procesa a temperaturas altas, presenta problemas como los de corrosión del equipo; 5) el material volátil se mezcla con un porcentaje elevado de materiales no volátiles y 6) se debe separar una mezcla de materiales volátiles.

MECANISMOS Y TEORÍA DE LOS PROCESOS DE SUBLIMACIÓN

Para que se lleve a cabo la vaporización, la presión de vapor de los componentes que se subliman tiene que ser mayor que sus presiones parciales en la fase de gas en contacto con el sólido. Relativamente pocas sustancias tienen presiones de vapor suficientemente altas para poder sublimarse en condiciones atmosféricas. Por tanto, la sublimación se debe realizar mediante el calentamiento del sólido o el control del ambiente gaseoso en contacto con el sólido o ambas cosas a la vez. El ambiente se puede controlar ya sea mediante operaciones al vacío, en cuyo caso la presión total desciende y la fase gaseosa contiene primordialmente los componentes de sublimación o mediante un diluyente gaseoso no reactivo para reducir las presiones parciales de los componentes que se subliman. La primera de esas operaciones se denomina **sublimación al vacío**; la otra se conoce como **sublimación por acarreo o arrastre**. La sublimación al vacío es inherentemente una operación por lotes, mientras que la de arrastre se puede realizar como proceso continuo.

En la figura 17-16 se presenta un diagrama esquemático generalizado de los procesos de sublimación simple. Para la sublimación al vacío se omitirán, por supuesto, las líneas de arrastre y de enfriamiento de gas, así como también las corrientes de reciclaje que se muestran. La sublimación por arrastre puede funcionar con reciclaje del gas de arrastre o sin él.

Limitaciones termodinámicas para los procesos de sublimación Se puede utilizar un diagrama de fases para una sustancia pura para representar completamente las relaciones de fases durante un proceso de sublimación que incluye una sustancia pura. Para una sustancia pura o una mezcla mecánica de sólidos que contenga un componente volátil simple, no existe ninguna limitación teórica en lo que respecta a la pureza del producto obtenido en una operación simple de sublimación.

Cuando se incluye más de un componente volátil, el sistema adquiere un grado adicional de libertad por cada componente agregado y las relaciones de fases durante un proceso de sublimación no se pueden representar ya por completo en un plano simple. Para un sistema de dos sólidos volátiles en donde no haya solubilidad mutua en la fase sólida, un diagrama simple de fase eutéctica (véase la Fig. 17-2, reemplazando "líquido" por "vapor" en el diagrama), representa de manera usual las relaciones de fase a una presión fija. Si los dos sólidos volátiles forman una solución sólida en todo el rango de composiciones, se aplicará una figura como la 17-1, reemplazando el término de "líquido" por el de "vapor", también a presión fija. Para una sustancia sólida que

consiste en más de un o algún componente puro o caso de que se utilice un componente puro mecánico sistema de dos componentes, las técnicas de destilación para la separación de compuestos por vapor suficientemente. Cuando la diferencia de una solución sólida, es recuperar los componentes que no se forme solución pura mediante una solución sólida mediante de composiciones, resultan los dos componentes en

Para mezclas de muchos pueden aislar uno o más la fase sólida. Si no es imposible aislar más de de columnas de rectificación homogéneas en varios pares binarios y mente posible aislar cada utilizando cierto número menos que el número de

Factores limitantes **mación** La capacidad se determinará normal general. Por lo tanto etapas siguientes:

1. **Flujo de calor a calor** a los sólidos es de dos para mejorar la transferencia se alimentan en una finamente en el sublimador se puede calentar y en calderas, para los

2. **Difusión de los por-sólido.** Una de la sublimación es el m entre el calor de la fase de trece se mejora mecanismo no existe puede producir un ag que dará como resulte sólido.

La transferencia de disposiciones utilizadas

3. **Cambio de los.** interés práctico como colaboradores (*loc. c* la vaporización y la o

4. **Transporte de sación.** Para la sublimación a la d sublimación simple, beo continuo y se puede un gas de arrastre.

5. **Paso de vapor la velocidad de produ**

6. **Flujo de calor** porcionen medios pa de sólidos en la sublimación simple, con mecanismo limitante ducción a partir de s

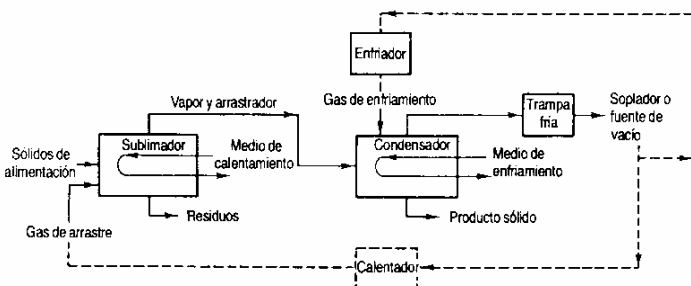


FIG. 17-16 Diagrama esquemático generalizado para la sublimación simple.

ROCESOS DE

esión de vapor de los
por que sus presiones
sólido. Relativamente
cientemente altas para
Por tanto, la sublima-
del sólido o el control
ambas cosas a la vez.
operaciones al vacío.
gaseosa contiene pri-
o mediante un dilu-
iones parciales de los
as operaciones se de-
se como **sublimación**
no es inherentemente
estre se puede realizar

que más generaliza-
a sublimación al vacío
y de enfriamiento de
e que se muestran. La
reciclaje del gas de

cesos de sublimación
sustancia pura para re-
durante un proceso de
a una sustancia pura o
un componente volátil
n lo que respecta a la
imple de sublimación.
átil, el sistema adque-
onente agregado y las
imación no se pueden
Para un sistema de dos
utua en la fase sólida.
fig. 17-2, reemplazan-
senia de manera usual
dos sólidos volátiles
omposiciones, se apli-
término de "líquido"
la sustancia sólida que

consiste en más de un componente volátil, no se puede recuperar nin-
gún componente puro en una operación de sublimación simple, en el
caso de que se utilice un condensador total. Sólo se pueden recuperar
componentes puros mediante una técnica de fraccionamiento. Para un
sistema de dos componentes, en el cual no se formen soluciones sólidas,
las técnicas de desublimación fraccionada pueden tener éxito para
la separación de componentes puros, si hay diferencias de presión de
vapor suficientemente grandes entre los componentes sublimables.
Cuando la diferencia de presión de vapores pequeña o cuando se forma
una solución sólida, es preciso utilizar la sublimación fraccionada para
recuperar los componentes puros. Para el caso de dos componentes en
que no se forme solución sólida, sólo se podrá obtener un componente
puro mediante una columna de rectificación. Cuando se forma una solu-
ción sólida mediante dos componentes volátiles, en todo el intervalo
de composiciones, resulta teóricamente posible separar por completo
los dos componentes en una sola columna de rectificación.

Para mezclas de multicomponentes de volatilidades similares, se
pueden aislar uno o más componentes puros según las solubilidades en
la fase sólida. Si no existe solubilidad mutua en la fase sólida, será
imposible aislar más de un componente puro, sea cual sea el número
de columnas de rectificación que se utilicen. Si se forman soluciones
sólidas homogéneas en todo el intervalo de composiciones de los di-
versos pares binarios y en el sistema multicomponente, será teórica-
mente posible aislar cada uno de los componentes puros individuales,
utilizando cierto número de columnas de rectificación, de una unidad
menor que el número de componentes incluidos.

**Factores limitantes de la velocidad para los procesos de subli-
mación** La capacidad de producción de un proceso de sublimación
se determinará normalmente mediante una etapa mecánica del proce-
so general. Por lo común, el control se ejercerá mediante una de las
etapas siguientes:

1. **Flujo de calor a los sólidos que se subliman.** La transferencia de
calor a los sólidos es escasa. Por tanto, se han utilizado muchos méto-
dos para mejorar la transferencia de calor. Con frecuencia, los sólidos
se alimentan en una forma finamente dividida y se agitan continua-
mente en el sublimador. Para la sublimación por arrastre, el gas portador
se puede calentar previamente. Es posible utilizar el fuego directo, en
calderas, para los materiales que no sean sensibles al calor.

2. **Difusión de los componentes sublimables en la entrecara va-
por-sólido.** Una de las diferencias importantes entre la destilación y la
sublimación es el modo como llegan los componentes volátiles a la en-
trecara de la fase de vapor y la condensada. La renovación de la en-
trecara se mejora mediante la convección en los líquidos, pero este
mecanismo no existe en el caso de los sólidos. En estos últimos se
puede producir un agotamiento superficial del componente volátil, lo
que dará como resultado un proceso de difusión limitada en el estado
sólido.

La transferencia de masa en los sólidos se mejora mediante algunas
disposiciones utilizadas para mejorar la transferencia de calor.

3. **Cambio de los sólidos a vapor.** Por lo común, esta etapa no tiene
interés práctico como limitante de la velocidad. En la obra de Rutner y
colaboradores (*loc. cit.*) se puede encontrar un análisis de la teoría de
la vaporización y la condensación de sólidos.

4. **Transporte de masa de la zona de vaporización a la de conden-
sación.** Para la sublimación al vacío, el transporte de masa de la zona
de sublimación a la de condensación puede limitar la velocidad. En la
sublimación simple, se mejora el transporte de masa mediante el bom-
beo continuo y se puede incrementar de manera significativa utilizan-
do un gas de arrastre o portador.

5. **Paso de vapores a sólidos.** Por lo común, esta etapa no controla
la velocidad de producción.

6. **Flujo de calor de los sólidos condensados.** A menos que se pro-
porcionen medios para evitar la acumulación de una capa condensada
de sólidos en la superficie de enfriamiento del condensador en subli-
mación simple, con el paso del tiempo habrá probabilidades de que el
mecanismo limitante de la velocidad de producción llegue a ser la con-
ducción a partir del sólido condensado.

EQUIPOS Y ECUACIONES DE DISEÑO

Los equipos utilizados para la sublimación simple no están normaliza-
dos en forma apreciable. La literatura de patentes que se presentó en
las referencias generales es la mejor fuente de información sobre equi-
pos diseñados o adaptados para utilizarlos en la sublimación.

Equipos Los equipos usuales son los desecadores de bandeja en-
camisada, los desecadores giratorios al vacío, los desecadores de ana-
quel al vacío, las retortas de calentamiento directo y los hornos asado-
res de Herreshoff. El estado de desarrollo de los sublimadores está
mucho más avanzado que el de los condensadores. Con frecuencia, los
equipos de condensación de sólidos consisten sólo en tanques equipa-
dos con raspadores mecánicos, escobillas o vibradores, para retirar los
sólidos condensados.

Dos de los dispositivos apropiados para la sublimación fraccionaria
continua son los descritos por Gillot y Goldberger (*loc. cit.*) y por Jac-
que y Dumes (patente de Estados Unidos 2,944,878). El primero pro-
porciona reflujo mediante la circulación de partículas sólidas inertes
sobre las que se depositan los componentes sublimables en forma de
película delgada. El último obtiene el reflujo mediante el transporte
mecánico o de la caída libre de los sólidos sublimables.

Ecuaciones de diseño: sublimación simple La sublimación simple
se puede efectuar ya sea como operación al vacío o por arrastre. Si
los sólidos que se deben procesar en condiciones de equilibrio (p. ej.,
en equilibrio entre sólido y vapor) en el sublimador y el condensador
no forman soluciones sólidas, la separación teórica obtenida depen-
de exclusivamente de las razones de las presiones de vapor saturado de
los componentes a las temperaturas del sublimador y el condensador.
Si las razones de las presiones de vapor son pequeñas o se forman so-
luciones sólidas, esas limitaciones eliminan normalmente todo interés
por la sublimación simple y se debe utilizar un proceso de sublimación
fraccionada.

El cálculo del rendimiento por paso de sólidos sublimables es esen-
cialmente el mismo para el funcionamiento al vacío o con un portador,
suponiendo que sean iguales todos los pasos controlantes de la veloci-
dad de producción. En el caso de un sistema que consista en dos com-
ponentes sublimables, el porcentaje de pérdida por pasada es:

Porcentaje de pérdida

$$= \frac{r(P_{AC} + P_{BC})(P_{AS} + P_{BS})}{(1 + r) - [(P_{AC} + P_{BC}) - \Delta P]/(P_{AS} + P_{BS})} \times 100 \quad (17-13)$$

en donde r es la relación numérica de los moles de gas inerte (ya sea
inevitables, como en la operación al vacío, o intencionales, como
cuando se utiliza un portador) respecto a los moles de sólidos sublima-
dos, o sea, $r = P_I/(P_{AS} + P_{BS}) = (P_{AC} - P_{BC})/(P_{AS} + P_{BS})$. P_A y P_B
son las presiones de vapor de los componentes A y B, los subíndices S
y C se refieren al sublimador y el condensador. P_I es la presión parcial
del gas inerte, ΔP es la caída total de presión entre el sublimador y el
condensador, y P la presión total en el sublimador.

Para calcular el porcentaje de rendimiento por pasada es preciso rea-
lizar un balance de materiales en el sublimador y el condensador. En
el caso real en que no se puede alcanzar el equilibrio y que el gas en el
sublimador y el condensador no se sature con componente sublimable,
las presiones de vapor en el sublimador se deberán reemplazar con
 $E_S P_S$ y las del condensador con $E_C P_C$, en donde E_S y E_C son valores de
eficiencia o saturación relativa.

Para la sublimación simple al vacío no es posible el reciclaje de va-
pores. Por consiguiente, el rendimiento final de los sólidos condensa-
dos se determina al restar la pérdida calculada mediante la ecuación
(17-13) de 100. Para la sublimación por arrastre simple, el portador se
puede reciclar para incrementarse el rendimiento final de productos
por encima del que se muestra mediante la ecuación (17-13). Puesto
que la pérdida de rendimiento se incrementa al aumentar r , las fugas
de aire se deben mantener bajas en la sublimación al vacío. Las ven-
tajas de la sublimación de arrastre se ven contrarrestadas por lo co-

ión al vacío. Supóngase vapor despreciable y que pérdida del producto A se or del sistema, en m³/min, = 0.98, $E_s = 0.90$, y ΔP es

te un componente volátil, astituir la presión parcial,

vaporizado

= 0.333 mol/min, la fuga al/min, o (0.00225)(22.4)

nada. El empleo del la simple. Cuando se o operación al vacío, rte inferior y la supe- a para que haya flujo s principales ventajas es que (por la regla de rtad y, así, es posible que se desea y hacer perfil escogido de tem-

dencia a que los com- superior de la columna n inferior. Por consi-

que forman solucio- similares a los proce- representaron en la sec-

; Tuttle, Kelly y Lonsda- ent Developments in Se- 153.

ES POR

g. Chem., 57, 18 (1965). and Purification, vol. 1 Li, en Li (ed.), Recent Cleveland, 1972, p. 107. ti., 32, 69 (1979).

embranas En esta de gases y líquidos a a impulsora de trans- brana es una barrera le el flujo hidrodiná- ana es por sorción y a a la velocidad de s semipermeable si, species moleculares

Se puede considerar, en general, que las películas poliméricas son regiones cristalinas y amorfas alternas. La región cristalina, que tiene estructuras regulares, se supone por lo común que es impermeable a los gases y a los líquidos. Los segmentos poliméricos en la fase amorfa pueden tener un movimiento térmico e impulsarse hacia un lado para dejar espacio para las moléculas que se infiltran.

La infiltración de gases incluye gases en el lado de alta presión de la membrana, que se filtran a través de ella hacia el lado de baja presión. La infiltración de líquidos incluye la penetración de componentes de alimentación de la fase líquida a un lado de la membrana a otra fase líquida o a una fase de vapor en el otro lado.

Para el transporte a través de membranas microporosas se recomienda al lector la siguiente literatura [Hwang y Kammermeyer, *loc. cit.*; Quinn, Anderson, Ho y Petzay, *Biophys. J.*, 12, 990 (1972); y Bean, en Eisenman (ed), *Membranes*, Marcel Dekker, New York, 1972, p. 1].

Teoría El proceso de infiltración a través de una membrana polimérica tiene tres etapas: (1) disolución de las moléculas que se infiltran del lado de aguas arriba de la membrana, (2) difusión de esas moléculas a través de la membrana, y (3) desorción del lado de aguas abajo de la membrana.

Difusión fickiana en polímeros ahulados La infiltración de moléculas en polímeros ahulados, como el hule y los polímeros de hidrocarburos, arriba de sus temperaturas de transición de vidrio (p. ej., esencialmente estructura no polar de elastómeros), puede ser descrita mediante un proceso de difusión que sigue la primera ley de Fick:

$$N = -D(dC/dx) \quad (17-14)$$

en donde N = flujo de infiltración, [cm³(STP)]/(s cm²); D = coeficiente de difusión o difusividad de las moléculas que se infiltran, cm²/s; C = concentración [cm³(STP)/cm³]; y x = distancia de penetración en la película polimérica, cm. Si D es independiente de la concentración, se podrá integrar la ley de Fick para dar

$$N = (D/\ell)(C_1 - C_2) \quad (17-15)$$

en donde ℓ = espesor de la membrana, cm; y los subíndices 1 y 2 se refieren a los lados de corriente arriba y corriente abajo de la membrana, respectivamente.

Se utiliza la ecuación (17-15) para describir la infiltración o penetración de líquido cuando D es constante. La ley de Henry, $C = Hp$ generalmente se supone que es aplicable donde H = constante de la ley de Henry o coeficiente de solubilidad [cm³(STP)/(cm³ cmHg)]; y p = presión, cmHg. Para infiltración de gas, la ley de Henry puede combinarse con la ecuación (17-15) para obtener

$$N = \frac{D(H_1 p_1 - H_2 p_2)}{\ell} \quad (17-16)$$

Si se supone que la constante de la ley de Henry sólo es función de la temperatura y que las dos superficies de la membrana se encuentran a la misma temperatura, entonces, $H_1 = H_2 = H$ y

$$N = \frac{P(p_1 - p_2)}{\ell} \quad (17-17)$$

en donde $P = DH$ = la permeabilidad, [cm³(STP) cm]/(cm² s cmHg).

Para la infiltración en estado no estacionario, la cantidad de filtrados retenidos por unidad de volumen de película es igual que la razón de cambio de concentración con el tiempo: t , s.

$$-(dN/dx) = (dC/dt) \quad (17-18)$$

La combinación de la ecuación (17-18) con la (17-14) conduce a la segunda ley de Fick

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right) \quad (17-19)$$

Se puede utilizar una solución para el caso de un sólido finito con coeficiente constante de difusión, para evaluar la cantidad total de filtrados Q [cm³(STP)/cm²] que pasan por la película de $t = 0$ a $t = t$.

$$Q = (DC_1/\ell)t - (C_1/6)\ell \quad (17-20)$$

La ecuación (17-20) muestra que Q aumenta linealmente con t . Al extrapolarse hacia atrás la porción lineal de la gráfica de Q en función de t , en el eje de tiempo, se obtiene una intersección $t = 0$, en donde $Q = 0$ y

$$D = \ell^2/6\theta \quad (17-21)$$

θ se conoce como "retraso de tiempo de difusión" y proporciona un método experimental para determinar D [Daynes, *Proc. R. Soc. (London)*, A97, 286 (1920)].

El coeficiente de difusión para gases tiene una forma de Arrhenius [Barrer, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 628 (1939) y Stannett *et al.*, *loc. cit.*].

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (17-22)$$

donde D_0 = constante, cm²/s; E_D = energía de activación para la difusión, cal/(g mol); R = constante de los gases = 1.987 cal/(g mol K) y T = temperatura absoluta, K. En forma similar, los coeficientes de permeabilidad y solubilidad pueden tener la forma de Arrhenius:

$$P = P_0 \exp(-E_P/RT) \quad (17-23)$$

$$H = H_0 \exp(-\Delta H_s/RT) \quad (17-24)$$

donde P_0 = constante [cm³(STP) cm]/(cm² s cmHg); E_P = energía de activación para la infiltración, cal/(g mol); H_0 = constante [cm³(STP)/(cm³ cmHg)]; y ΔH_s = calor de disolución, cal/(g mol). En la tabla 17-7 se presentan algunos datos de permeabilidad y energía de activación para la infiltración.

Modelo de sorción de doble modalidad para los polímeros vidriados Para los polímeros vidriados, la correlación entre la difusividad D y la propiedad física E_D , que en forma tradicional se invoca en los polímeros ahulados, tiende a desaparecer. Existe una inflexión en la gráfica de Arrhenius para D cerca de la temperatura de transición del vidrio. Con objeto de considerar lo anterior, se propone un modelo de sorción con doble modalidad, de tal manera que la isoterma de sorción quede descrita por la combinación de un componente "disuelto" que sigue la ley de Henry, C_D [cm³(STP)/cm³], y un término "que llene el agujero" de Langmuir, C_h [cm³(STP)/cm³], es decir,

$$C = C_D + C_h = Hp + \frac{C_h bp}{1 + bp} \quad (17-25)$$

[Stannett *et al.*, *loc. cit.*; y Vieth, Howell y Hsieh, *J. Membr. Sci.*, 1, 177 (1976)], donde C_h [cm³(STP)/cm³] y b (1/cmHg) son la constante de capacidad y la constante de afinidad de Langmuir, respectivamente.

El flujo de la infiltración se expresa como sigue:

$$N = -D_{eff}(dC/dx) \quad (17-26)$$

donde D_{eff} = coeficiente de difusión efectiva que depende de la concentración. La difusividad efectiva determinada por las mediciones de retraso de tiempo a baja presión corresponde a la ecuación siguiente:

$$\lim_{p_1 \rightarrow 0} \left(\frac{\ell^2}{6\theta} \right) = \lim_{p_1 \rightarrow 0} (D_{eff}) = D \left(\frac{1 + FB}{1 + B} \right) \quad (17-27)$$

donde D = coeficiente de difusión, debido al componente de concentración "disuelta" y es el único coeficiente de difusión aplicable arriba de la temperatura de transición del vidrio. F = razón del coeficiente de difusión del filtrado en los "agujeros", respecto al coeficiente de difusión del filtrado en la solución verdadera D y $B = C_h b/H$. La permeabilidad en este modelo de sorción con doble modalidad está dada por:

$$P = HD \left(1 + \frac{FB}{1 + bp_1} \right) \quad (17-28)$$

Efectos de la concentración y la presión En la infiltración de líquidos, la difusividad suele depender mucho de la concentración de disolventes en la película plástica. Se han propuesto muchas expresiones para relacionar D con la solubilidad del disolvente en la película y

TABLA 17-7 Permeabilidades de gas y energías de activación de filtración para las membranas a base de polímero

Membrana de polímero	Temperatura	Hidrógeno		Helio		Nitrógeno		Oxígeno		Dióxido de carbono		Ref.
		P	E _p	P	E _p	P	E _p	P	E _p	P	E _p	
Acetato de celulosa	25	8.4	5.2	...	...	...	...	...	...	8.7	7.1	1
	30	...	...	...	...	0.28	6.5	0.78	5.0	...	...	1
Poliánida (nylon)	25	1.0	8.1	...	...	...	...	...	...	...	...	1
	30	...	...	...	...	0.02	11.2	0.038	10.4	0.16	9.7	1
Polibutadieno	25-30	42.0	6.6	...	...	6.4	8.2	19.0	7.1	138.0	5.2	2
Polibutadieno (amorfo)	25	87.0	5.6	...	...	20.0	7.0	...	...	342.0	3.4	3
Poli[butadieno (80%) -acrilonitrilo]	25-30	25.0	7.2	17.0	6.8	2.5	9.9	8.2	8.6	64.0	7.0	2
Poli[butadieno (61%) -acrilonitrilo]	25-30	7.2	8.8	6.9	7.7	0.24	13.8	0.96	12.0	7.5	10.5	2
Policarbonato	25-30	14.0	...	...	...	0.3	...	1.5	4.6	8.5	3.8	2
Policloropreno	25-30	14.0	8.1	4.5	...	1.2	10.6	4.0	9.9	25.0	8.5	2
Policlorotrifluoroetileno	25-30	0.95	7.1	...	...	0.13	12.5	0.3	10.9	1.2	7.4	2
Polidialquilsiloxano (hule de silicón)	25	...	...	...	...	...	...	500.0	25.0	2800.0	...	1
Poliétileno (densidad 0.922 g/cm ³)	25	8.6	8.2	7.4	8.3	...	...	...	...	...	...	1
	30	...	...	...	...	2.0	11.7	5.5	10.3	26.5	8.2	1
Poliétileno (densidad 0.96 g/cm ³)	25-30	...	...	...	...	...	...	1.1	8.8	4.3	7.4	2
Tereftalato de polietileno (Mylar)	25	0.6	5.5	1.1	4.6	0.005	7.5	0.03	6.4	0.10	6.2	1
Poli(isobutileno-isopreno) (hule de butilo)	25-30	7.3	8.7	6.6	7.6	0.32	12.5	1.3	10.7	5.2	9.9	2
Poliisopreno (hule natural)	25	50.0	6.9	30.8	6.3	8.4	9.0	23.0	7.1	133.0	6.1	1
Polipropileno	25-30	...	...	...	...	0.6	...	2.3	11.4	9.2	9.1	2
Poliestireno	25-30	...	...	...	...	0.3-8.0	...	1.5-25.0	...	7.5-37.0	...	2
Poli(estireno-butadieno)	25-30	40.0	6.8	23.0	6.6	6.4	8.7	17.0	7.3	124.0	5.7	2
Poli(acetato de vinilo)	25-30	...	...	...	...	0.13	...	0.5	13.4	4.6	...	2
Poli(cloruro de vinilo)	25-30	3.6	1.9	...	...	0.04	...	0.12	...	1.0	12.2	2
Poli(cloruro de vinilo-acetato de vinilo)	25-30	9.2	7.4	8.5	7.2	0.6	12.3	2.4	9.7	16.0	8.2	2
Poli(cloruro de vinilideno) (Saran)	30	0.08	...	...	...	0.001	16.8	0.005	15.0	0.03	12.3	1
Teflón FEP (copolímero de propileno y etileno fluorinado)	25	14.0	6.3	40.0	4.9	2.15	7.3	5.9	5.8	1.7	...	1
	40	...	...	...	...	...	...	9.07	6.1	...	...	4

NOTA: Temperatura, °C; P, 10⁻¹⁰ × [cm³(STP)·cm]/[cm²·s·cmHg]; E_p, kcal/(g·mol)

Referencias:

1. Rogers, "Permeability and Chemical Resistance", en *Engineering Design for Plastics*, Reinhold, New York, 1964.
2. Rogers, Fells y Li, en Li (ed.), *Recent Developments in Separation Science*, vol. II, p. 107, CRC Press, Cleveland, 1972.
3. Cowling y Park, *J. Membr. Sci.*, **5**, 199 (1979).
4. Koros, Wang y Felder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2805 (1981).

con una difusividad D_0 obtenida a una concentración cero de disolventes. La ecuación que se acepta muy ampliamente es

$$D = D_0 e^{aC} \quad (17-29)$$

en donde D_0 y a son constantes a una temperatura dada y la constante a [cm³/cm³(STP)] describe esencialmente la acción de plastificación del disolvente en la película.

Al sustituir la ecuación (17-29) en la (17-14), se obtiene el flujo de infiltración en estado estacionario para un componente simple:

$$N = \frac{D_0}{a\ell} (e^{aC_1} - e^{aC_2}) \quad (17-30)$$

El segundo término e^{aC_2} , suele ser despreciable con respecto a e^{aC_1} .

En la infiltración de gases, la penetración de gases permanentes a través de películas poliméricas es independiente de la presión. Sin embargo, la permeabilidad de los gases y los vapores orgánicos muestra que depende de la presión y la concentración, en virtud de la fuerte interacción entre el soluto y la membrana. A presiones bajas, cuando es válida la ley de Henry, se puede utilizar la ecuación (17-31) para relacionar la constante de infiltración con la presión [(Li y Long en *Progress in Separation and Purification*, vol. 3, p. 153, Interscience, New York, 1970); y Stern y Fang, *J. Polym. Sci., Part. A-2*, **10**, 201 (1972)].

$$P = P_0 e^{A_p} \quad (17-31)$$

en donde P_0 = permeabilidad a la presión cero y A = constante de plastificación, 1/cmHg. Para evaluar las constantes características P_0 y A en la ecuación (17-31), se lleva a cabo la integración:

$$N = (P_0/A\ell)(e^{Ap_1} - e^{Ap_2}) \quad (17-32)$$

Para el dióxido de carbono que se infiltra a través de poliácilonitrilo vidriado [Huvar, Stannett, Koros y Hopfenberg, *J. Membr. Sci.*, **6**, 185 (1980)], el metano que se infiltra a través de las polianidas aromáticas vidriadas y el oxígeno, que se infiltra a través de Mylar vidriado [Pye, Hoehn y Panar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1921 (1976)], las permeabilidades disminuyen al incrementarse la presión aguas arriba.

La permeabilidad recíproca es una propiedad aditiva cuando las permeabilidades son independientes de la presión. Para un laminado compuesto por n capas, la relación es

$$\frac{1}{P_t} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\ell_i} \frac{\ell_i}{P_i} \quad (17-33)$$

donde P_t = permeabilidad del laminado, ℓ_i = espesor total del laminado, P_i = permeabilidad de la capa i , ℓ_i = espesor de la capa i . El caso en que las permeabilidades individuales de un laminado dependen de la presión lo analizan Sobolev y colaboradores [*Ind. Eng. Chem.*, **49**, 441 (1957)].

Efecto de la temperatura Como se muestra en las ecuaciones (17-22), (17-23) y (17-24), la dependencia en función de la temperatura de la permeabilidad, el coeficiente de difusión y el de solubilidad se dan por lo común mediante relaciones de Arrhenius, que utilizan energías de activación para la filtración, la difusión y la disolución, respectiva-

TABLA 17-8 Valores atómicos y grupos

Átomos o grupos
Carbono
Cloro
Nitrato
Éter
Cetona
Alcohol alifático
Alcohol aromático
Fenil

Sustituyente Iso: se agreg

C = C: se resta 0.2

Cíclico: se agrega 1.0 (po

mente. En la infiltración a las mismas constantes, carbono y gases de etileno Li y Long, *loc. cit.*), pero de polietileno. En este último no son lineales. Las térmicas de Arrhenius validados [Henley y dos Sant Se observó un comportamiento bajas temperaturas en la: menudo se descubre un resaca de las temperaturas de nett *et al.*, *loc. cit.*).

Predicción de la permeabilidad Los a través de polietileno parámetro (el Permachor [Solame y Pinsky, *J. Mol. Soc. Prepr.*, **8**, 137 (Abril Aun cuando no se incluratura o la simetría sobreavía el mejor método de disolventes puros en poliridades no dependen de la bilidades de los gases se de vapor de una sustancia *Chem.*, **47**, 1034 (1955)).

El coeficiente de difusí correlación con un térmichaels y Bixler [*J. Polym.*

El coeficiente de solub normal de ebullición del, facilidad de condensació El coeficiente de solubilitantes de fuerza de Lenn calores de disolución de relacionar con las constar Michaels y Bixler, *J. Poly*

de polímero

P	E_p	Ref.
8.7	7.1	1
0.16	9.7	1
138.0	5.2	2
342.0	3.4	3
64.0	7.0	2
7.5	10.5	2
8.5	3.8	2
25.0	8.5	2
1.2	7.4	2
2800.0		1
26.5	8.2	1
4.3	7.4	2
0.10	6.2	1
5.2	9.9	2
133.0	6.1	1
9.2	9.1	2
7.5-37.0		2
124.0	5.7	2
4.6		2
1.0	12.2	2
16.0	8.2	2
0.03	12.3	1
1.7		1
		4

TABLA 17-8 Valores de Permachor para algunos átomos y grupos

Átomos o grupos	Número de átomos de carbono en la molécula					
	1	2	3	4	5	6
Carbono	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Cloro	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
Nitrato	15.4	13.4	13.4	13.4	13.4	9.6
Éter	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	1.4
Cetona	10.8	10.8	8.5	8.5	8.5	8.5
Alcohol alifático	16.5	16.5	14.0	14.0	14.0	11.0
Alcohol aromático	...	...	...	...	...	13.0
Fenil	...	...	...	...	...	5.4

Sustituyente Iso: se agrega 2.0

C = C: se resta 0.2.

Cíclico: se agrega 1.0 (por debajo de 25°).

mente. En la infiltración de gases, la relación de Arrhenius es aplicable a las mismas constantes, a presiones tanto subcríticas, para dióxido de carbono y gases de etileno a través de polietileno (Li y Henley, *loc. cit.*; Li y Long, *loc. cit.*), pero no para etano, propano y propileno a través de polietileno. En este último caso, las gráficas de P en función de $1/T$ no son lineales. Las temperaturas a las que cambian de pendiente las gráficas de Arrhenius varían de -2 a -27°C para diferentes gases probados [Henley y dos Santos, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **13**, 1117 (1967)]. Se observó un comportamiento similar de la relación de Arrhenius a bajas temperaturas en la filtración de líquidos (Li y Long, *loc. cit.*). A menudo se descubre un rompimiento en las gráficas de Arrhenius cerca de las temperaturas de transición del vidrio de los polímeros (Stannett *et al.*, *loc. cit.*).

Predicción de la permeabilidad, coeficiente de difusión y coeficiente de solubilidad. Las permeabilidades de líquidos orgánicos puros a través de polietileno y polipropileno se correlacionaron con un parámetro (el Permachor), característico de la molécula penetrante [Solame y Pinsky, *J. Mod. Packag.*, **36**, 153 (1962)]. Esta técnica utiliza valores aditivos de Permachor, que se obtuvieron para diversos grupos químicos, longitudes de cadenas de carbono, tipos de insaturación y grados de bifurcación en la molécula que se filtra (tabla 17-8). Para el polietileno, la ecuación de correlación es

$$\log_{10} P = 16.55 - (3700/T) - 0.22\P \quad (17-34)$$

en donde P = permeabilidad en la unidad de $\text{g}/(0.001 \text{ in. de espesor de membrana} \cdot \text{día} \cdot 100 \text{ in.}^2)$, y Ψ = Permachor. Para la filtración de gases, el método de Permachor se puede utilizar también para correlacionar la estructura polimérica con la permeabilidad. Existen tres ecuaciones de correlación a 25°C para O_2 , N_2 y CO_2 gaseosos [Salame, *Am. Chem. Soc. Prepr.*, **8**, 137 (Abril, 1967)].

Aun cuando no se incluyen en esta técnica los efectos de la temperatura o la simetría sobre las interacciones de grupos polares, es todavía el mejor método de predicción que existe en la actualidad para disolventes puros en polímeros de hidrocarburos, donde las permeabilidades no dependen de la concentración ni de la presión. Las permeabilidades de los gases se pueden correlacionar también con la presión de vapor de una sustancia de referencia [Othmer y Frohlich, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1034 (1955)].

El coeficiente de difusión y la energía de activación para difusión se correlacionan con un término referente al diámetro molecular por Michaels y Bixler [*J. Polym. Sci.*, **50**, 413 (1961)].

El coeficiente de solubilidad H se correlacionó con la temperatura normal de ebullición del gas, lo cual proporciona una medición de la facilidad de condensación del gas (Fig. 17-17; Stannett *et al.*, *loc. cit.*). El coeficiente de solubilidad también se puede relacionar con las constantes de fuerza de Lennard-Jones para los gases solubilizados. Los calores de disolución de los gases en los polímeros (ΔH_s) se pueden relacionar con las constantes de fuerza de Lennard-Jones [Fig. 17-18; Michaels y Bixler, *J. Polym. Sci.*, **50**, 393 (1961)].

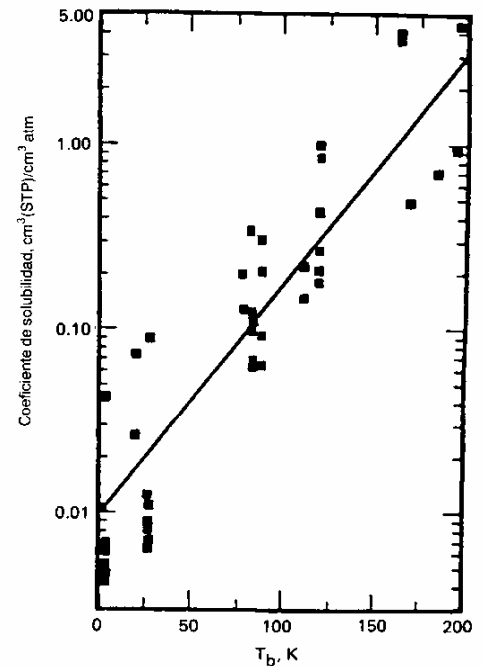


FIG. 17-17 Coeficiente de solubilidad en función de la temperatura normal de ebullición, para varios polímeros con temperaturas superiores a la de transición de vidrio. $^{\circ}\text{R} = ^{\circ}\text{F}/1.8$, K. [Stannett, Koros, Paul, Lonsdale y Baker, *Adv. Polym. Sci.*, **32**, 69 (1979).]

Procesos de separación y diseño de equipos

Ventajas de los procesos de separación por medio de membranas

En general, el empleo de técnicas de separación por medio de membranas permeables a gases o líquidos tiene beneficios especiales para separar 1) mezclas de compuestos de propiedades físicas y químicas similares, 2) mezclas de isómeros estructurales o de posición, y 3) mezclas que contengan componentes térmicamente inestables. El proceso por medio de membranas resulta particularmente útil como técnica de separación, siempre que los métodos tradicionales de sepa-

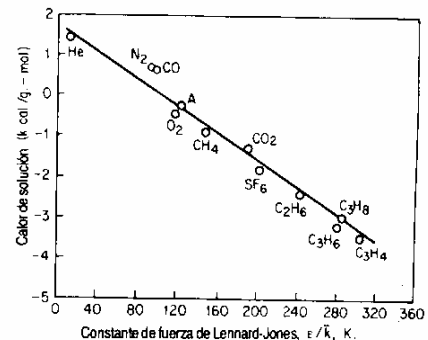


FIG. 17-18 Correlación de Jolley-Hildebrand de calores de disolución de gases en polietileno amorfo. Para convertir kilocalorías por gramo-mole en unidades térmicas británicas por libra-mole, multiplíquese por 1799; $^{\circ}\text{R} = ^{\circ}\text{F}/1.8$, K.

y A = constante de las características P_0 y A razón:

$$2) \quad (17-32)$$

des de poliácetonitrilo
erg, *J. Membr. Sci.*, **6**,
e las poliamidas aromá-
avés de Mylar vidriado
, 1921 (1976)]. las per-
presión aguas arriba.
aditiva cuando las per-
Para un laminado com-

$$(17-33)$$

esor total del laminado,
la capa i . El caso en que
do dependen de la pre-
Eng. Chem., **49**, 441

a en las ecuaciones (17-
ón de la temperatura de
el de solubilidad se dan
s, que utilizan energías
disolución, respectiva-

IV Espiral

eparación para los sis-
s de infiltración para la
arias temperaturas han
less [J. Membr. Sci., 6,
azufre a varias presio-
Process Des. Dev., 19,
lletileno al amoníaco a
se han informado en la
(1980) y Matulevicius
(1972)].
de la separación en una
da por Weller y Steiner
s., 21, 279 (1950)] y por
mezclas ternarias y cua-
Ing. Chem., 44, 1465
,"Gas Permeation Pro-
cessing with Membra-
ne, Huntington, N.Y.,
on operación en cascada-
lacker, Am. Inst. Chem.
Can. J. Chem. Eng., 43,
p. No. K-OA-1559, la-
Kammermeyer, 1975,
re la separación de gas
as por Blaisdell y Kam-
y por Thorman Rhim y
o el rendimiento de los

infiltradores de fibra hueca con respecto a los parámetros de diseño, las variables de operación, las propiedades físicas, los patrones de flujo y las fibras rotas [Antonson, Gardner, King y Ko, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 16, 463 (1977)]. Los siguientes autores describen y analizan una columna con membrana continua en la que se pueden separar tanto el componente menos permeable como el más permeable, en forma continua y a cualquier nivel, sin cascada. [Hwang y Thorman Am. Inst. Chem. Eng. J., 26, 558 (1980); y Hwang, Yuen y Thorman Sep. Sci. Technol., 15, 1069 (1980)]

En la separación de gases y vapores orgánicos, el efecto plastificante que disminuye la selectividad de la membrana se puede caracterizar por las diferencias de solubilidades de los filtrados entre su estado puro y el estado en que se mezclan con otros compuestos [Li, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 8, 281 (1969)].

Diseño de una unidad de separación por medio de membrana
Existe gran variedad de diseños de las unidades de separación por membrana (véase la Fig. 17-19). Para un análisis más extenso y general sobre este tema, se recomienda al lector la subsección siguiente "Ósmosis inversa" y a las referencias [Michaels y Bixler, loc. cit.; y Stern, 1979 loc. cit.]. Para la separación de gas se tienen tres diseños comunes de infiltradores, que son 1) el módulo de fibra hueca, 2) el módulo de espiral enrollada, y 3) el módulo de placas y marcos (Stern, 1976, loc. cit.). En la literatura se encuentran algunas ecuaciones de diseño específicas para los módulos de membrana (Hwang y Kammer-

meyer, 1975, loc. cit.; Stern, 1979, loc. cit.; Antonson et al., loc. cit.; Hwang y Thorman, loc. cit.; y Hwang, Yuen y Thorman, loc. cit.).

Aplicaciones Existen varias aplicaciones industriales y procesos prometedoros para la infiltración. 1) La recuperación de hidrógeno contenido en los gases de refinación: se lograron aplicaciones industriales sobre la recuperación de hidrógeno mediante separadores PRISM de Monsanto, que contienen fibras huecas polisulfonadas recubiertas con hule de silicón [Henis y Tripodi, Sep. Sci. Technol., 15, 1059 (1980); Maciula, Oil Gas J., 78, 63 (1980); y Rosenzweig, Chem. Eng., 88, 62 (1981)] y Permasep con fibra hueca de poliéster Du Pont [Hwang y Kammermeyer, 1975, loc. cit.; y Gardner, Crane y Hannan, Chem. Eng. Progr., 73, 76 (1977)]. Las fibras huecas tienen unas dimensiones características de 20 m de diámetro interno y 40 m de diámetro externo. 2) La recuperación de helio contenido en el gas natural: Union Carbide ha realizado una prueba a gran escala para la recuperación de helio, utilizando módulos de membrana de placa plana con películas de acetato de celulosa KP-98 de Eastman (Hwang y Kammermeyer, 1975, loc. cit.). Litz y Smith, [Union Carbide Research Inst. Rep. UCRI-701, Septiembre, 1972] informaron sobre un número considerable de detalles en la tecnología del proceso y los datos de operación. Se dispone de una estimación de costos en la recuperación de helio, en la que se emplean membranas FEP de teflón (Stern, 1979, loc. cit.).

DIÁLISIS

REFERENCIAS GENERALES: Lane y Riggle, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 55, 127 (1959). Spriggs y Li, "Liquid Permeation through Polymeric Membranes", en Meares (ed.), Membrane Separation Processes, Elsevier, Amsterdam y New York, 1976, chap. 2. Tawiniet Diffusion and Membrane Technology, Reinhold, New York, 1962. Vroman, Ind. Eng. Chem., 54, 20 (1962).

Definiciones La diálisis es la transferencia de moléculas de soluto a través de una membrana por difusión a partir de una solución concentrada a una solución diluida. Se produce una difusión simultánea de moléculas de disolvente a través de la membrana, en dirección opuesta, en un fenómeno que se conoce como ósmosis. La razón de gramos de agua transportados por gramo de soluto disuelto dializado se define como número de transporte de agua. Las membranas utilizadas pueden ser porosas o no porosas. La solución en el lado de la alimentación se llama dializato y la solución del otro lado recibe el nombre de difusato. La separación de solutos en la diálisis se debe a diferencias en sus velocidades de difusión.

Teoría

Mecanismo de la diálisis El proceso de transferencia de masa del compartimiento de dializato al de difusato implica la difusión a través de una película líquida a cada lado de la membrana, así como también a través de la membrana misma. La difusión de moléculas de soluto se rige por ciertos factores, como la movilidad inherente de las moléculas, el efecto restrictivo o el arrastre ejercido por los poros de la membrana, tanto sobre el soluto como sobre las moléculas del disolvente.

Al describir el mecanismo de diálisis, la primera y la segunda ley de difusión de Fick [ecuaciones (17-14) y (17-19)] pueden servir como punto de partida. En el caso de soluciones diluidas, la integración de la primera ley de Fick sobre la trayectoria de difusión, con las suposiciones de que no se producen cambios de volumen en ninguno de los lados de la membrana y que los coeficientes de transferencia de masa son constantes a lo largo de la trayectoria de difusión, proporciona la ecuación de velocidad (Lane y Riggle, loc. cit.; y Spriggs y Li, loc. cit.):

$$W = K_0 A \Delta C_{lm} \quad (17-37)$$

en donde W = peso de soluto que pasa por la membrana por unidad de tiempo, g/s; K_0 = coeficiente general de diálisis o coeficiente de transferencia de masa cm/s; A = área de la membrana, cm²; ΔC_{lm} = diferencia logarítmica media de concentración a través de la membrana.

$\alpha B/A$	Referencias
5	1
10	5
59 (B/A)	6
26 (C/B)	
01 (C/A)	
95	5
	2
	3, 8, 9
25	4
	4
	8
34	7
5*	8
130	10
66	4

Report No. AD 408670,

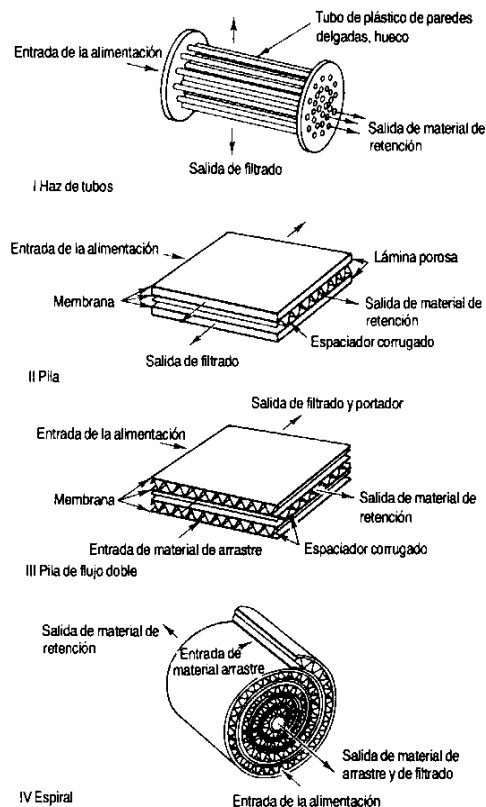


FIG. 17-19 Diseños de módulos de infiltración por membranas. (Michaels, Bixler y Rigopoulos, 7th World Pet. Congr. Proc., 4 (1967).

basada en los valores de entrada y salida de un dializador continuo y en el valor inicial y el final en un dializador por lotes, g/cm^3 ; y $C =$ concentración del soluto en la membrana, g/cm^3 . Para expresar la ecuación (17-37) en términos de las concentraciones en las soluciones C_s , se obtiene la ecuación (17-38), al introducir el coeficiente de distribución B :

$$W = K_0 \beta A (\Delta C_s) / t_m \quad (17-38)$$

$$\beta = C_s / C_m \quad (17-39)$$

Para la diálisis por lotes en donde la transferencia de masa no se efectúa en estado estacionario, la ecuación de velocidad es

$$kt = -m \frac{\log(C_{s0} - C_s)}{C_{s0}} \quad (17-40)$$

en donde $k =$ constante de velocidad de diálisis, similar a la constante de velocidad de una reacción de primer orden, $t =$ tiempo, $m =$ razón de volumen de alimentación a difusato, $C_{s0} =$ concentración de soluto en la alimentación y $C_s =$ concentración de soluto en el dializado (Tuwinner, *loc. cit.*).

El coeficiente global de diálisis se relaciona con los coeficientes de las dos películas líquidas y el coeficiente de membrana, de manera análoga a la transferencia de calor:

$$1/K_0 = 1/K_m + 1/K_{f1} + 1/K_{f2} \quad (17-41)$$

en donde $K_m =$ permeabilidad de la membrana al soluto; K_{f1} y K_{f2} coeficientes de transferencia de masa de película líquida sobre el lado del dializado y el del difusato de una membrana, respectivamente.

Se puede transferir también a través de la membrana una cantidad importante de disolvente. Esto se puede calcular mediante las ecuaciones (17-38), (17-40) y (17-41), sustituyendo la concentración, la difusividad y la permeabilidad del disolvente en lugar de las propiedades correspondientes del soluto.

Para soluciones concentradas de alimentación, la resistencia de la película líquida es función de pH de la alimentación, porque afecta al espesor de la película líquida. El transporte de disolvente por ósmosis se puede reducir o realzar, según que la membrana de diálisis tenga absorción positiva o negativa del soluto. Por ejemplo, el espesor de la película líquida disminuyó de 0.045 a 0.029 cm, a medida que se incrementó la concentración de ácido hidrocórico de 0.5 a 6.5 M (Vromen y Chamberlain, *Prepr.* 59, 42a reunión nacional, AIChE, Atlanta, Febr. 21-24, 1960). Se ha observado también que, cuando se incrementa K_f debido al aumento de la concentración, K_m de hecho tiende a disminuir. Esto indica que la relación verdadera entre estos dos coeficientes es compleja (Vromen, *loc. cit.*). Adicionalmente, la interacción eléctrica puede ser también importante, al afectar la permeabilidad de la membrana y el coeficiente de la diálisis si la solución contiene un electrólito y la membrana posee cargas eléctricas fijas [Carr, en Berl (ed.), *Physical Methods in Chemical Analysis*, vol. 4, pp. 1-43, Academic, New York, 1961].

Para las membranas porosas de diálisis, su selectividad se relaciona con el tamaño de los poros, como se expresa matemáticamente mediante la ecuación que sigue [Ferry, *J. Gen. Physiol.*, 20, 95 (1936)]:

$$A_D = A_S \left(1 - \frac{s}{S}\right)^2 \quad (17-42)$$

en donde $A_D =$ área disponible para la difusión, $A_S =$ área de corte transversal del poro, $s =$ diámetro de la molécula o partícula difusa, y $S =$ diámetro del poro. Esta ecuación muestra que la selectividad de la membrana se hace elevada cuando la membrana permite apenas que el soluto se difunda a través de ella.

Estimación de coeficientes de diálisis El coeficiente de diálisis de membrana se puede calcular mediante la siguiente ecuación (Lane y Riggle, *loc. cit.*):

$$K_m = D_s F V' / h \ell \quad (17-43)$$

en donde $D_s =$ coeficiente de difusión en la solución, cm^2/s ; $F =$ razón de la velocidad de difusión obstaculizada a la velocidad no obstaculi-

zada (factor de retraso); $V' =$ fracción de volumen de membrana ocupado por los poros; $h =$ tortuosidad o razón de longitud capilar respecto al espesor húmedo de la membrana; $\ell =$ espesor húmedo de la membrana, cm.

El factor de retraso se puede evaluar a partir de la ecuación que sigue [Bacon, *J. Franklin Inst.*, 221, 251 (1936)]:

$$F = 1 - 2.104 \frac{s}{S} + 2.09 \left(\frac{s}{S}\right)^3 - 0.95 \left(\frac{s}{S}\right)^5 \quad (17-44)$$

en donde $s =$ diámetro de la molécula o la partícula que se difunde y $S =$ diámetro promedio de los poros de la membrana. El diámetro de la molécula que se difunde se calcula a partir de su volumen molar (Spriggs y Li, *loc. cit.*). Para sólidos,

$$s = 1.465 \times 10^{-16} (M/\rho)^{1/3} \quad (17-45)$$

donde $M =$ peso molecular, $g/(g\text{-mol})$; $\rho =$ densidad, g/cm^3 y s está en cm. Para líquidos,

$$s = 10^{-16} V^{1/3} \quad (17-46)$$

donde $V =$ volumen molar en el punto de ebullición, cm^3 .

El coeficiente de difusión en solución puede ser estimativo (Reid, Prausnitz y Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1977). Los valores aproximados de coeficientes de difusión se dan en la tabla 17-10.

TABLA 17-10 Coeficientes de difusión y diámetros moleculares de no electrólitos

Peso molecular M , $g/(g\text{-mol})$	Difusividad en solución, D_s , $10^{-5} \times (cm^2/s)$	Diámetro molecular s , $10^{-8} \times cm$
10	2.20	2.9
100	0.70	6.2
1 000	0.25	13.2
10 000	0.11	28.5
100 000	0.05	62.0
1 000 000	0.025	132

En la tabla 17-11 se presentan valores de V' , h y ℓ para algunas películas comerciales. Con el fin de obtener mayor exactitud, se deben determinar experimentalmente, porque el espesor hinchado se puede ver afectado por las moléculas que se dializan y la tortuosidad puede variar para el mismo tipo de película, con diferentes espesores en seco. Debe observarse que el valor del coeficiente de distribución B , mencionado con anterioridad, por lo general, es igual a V' (Spriggs y Li, *loc. cit.*).

El coeficiente combinado de película K_f se calcula con base en la siguiente ecuación (Lane y Riggle, *loc. cit.*):

$$K_f = 16.7 D_s \quad (17-47)$$

donde $1/K_f = 1/K_{f1} + 1/K_{f2}$. Para obtener esta ecuación se utilizó un espesor combinado de película de líquido con un valor de 0.06 cm. Por lo general, este valor es mayor que los reales encontrados en la mayor parte de las celdas para diálisis y, en consecuencia, asegura un diseño seguro en la estimación de los coeficientes promedio para la diálisis.

Las ecuaciones de estimación antes analizadas sólo son adecuadas cuando no existen interacciones apreciables entre los solutos, el disolvente y la membrana. Para cálculos más exactos, se obtuvieron las ecuaciones en las que se permite la contradifusión del disolvente (Lane y Riggle, *loc. cit.*). Sin embargo, estas ecuaciones son para soluciones diluidas cuando no existe un cambio neto de volumen en cualquier lado de la membrana.

Correlación de los datos para diálisis Los datos para la diálisis, obtenidos a partir de las mediciones experimentales se pueden correlacionar con base en la siguiente ecuación (Spriggs y Li, *loc. cit.*):

$$1/K_0 = 1/K_m + c/\omega^{2/3} \quad (17-48)$$

donde $c =$ constante y $\omega =$ velocidad de agitación o del impulsor. En esta ecuación se demuestra que K_f es proporcional a $\omega^{2/3}$. Además,

TABLA 17-11 P_i

Película
Celofán de la Du Pont
300 P.D.†
450 P.D.†
600 P.D.†
300 P.U.D.†
450 P.U.D.†

Celofán de Avisco
300 P.-I
450 P.-I
600 P.-I
Tubo sin costura

Papel pergamino de Pa
30-lb
40-lb
60-lb

Nitrocelulosa desnatra
Ligera
Pesada

* No se utilizó para s

† P.D. se refiere a ma

‡ P.U.D. se refiere a

TABLA 17-12 C coeficientes de n

Electrólito	Conce mole
HCl	0. 2. 4. 6.
H ₂ SO ₄	0. 4.
H ₃ PO ₄	0. 3.
N ₂ O ₄	0. 7.

* Vromen, *Ind. Eng.*

† Medido.

‡ Calculado a partir

TABLA 17-13 P

Soluto
Urea
Fosfato
Creatinina
Acido úrico
Glucosa
Sucrosa
Rafinosa
Dilaurato de sucrosa
Péptido A, flexible
Péptido B, flexible
Péptido C, duro
Péptido D, duro
Vitamina B ₁₂
Inulina

* Klein, Holland y E

de membrana ocupando el espacio capilar respecto al volumen de la membrana.

la ecuación que sigue

$$95 \left(\frac{\delta}{S} \right)^5 \quad (17-44)$$

ula que se difunde y S es el diámetro de la membrana. El diámetro de la membrana S es su volumen molar

$$(17-45)$$

dad, g/cm^3 y S está en

$$(17-46)$$

ión, cm^3 . Ser estimativo (Reid, *and Liquids*, McGraw-Hill, 1966). Los coeficientes de

y diámetros

Diámetro molecular s , $10^{-8} \times \text{cm}$
2.9
6.2
13.2
28.5
62.0
132

y ℓ para algunas películas. Para exactitud, se deben usar hinchados se puede usar la tortuosidad puede usarse espesores en seco. La distribución B , membrana V (Spriggs y Li, *loc. cit.*).

calcula con base en la

$$(17-47)$$

ecuación se utilizó un valor de 0.06 cm. Por contrarios en la mayoría, asegura un diseño medio para la diálisis. Las sólo son adecuadas para los solutos, el disolvente, se obtuvieron las propiedades del disolvente (Lane y son para soluciones volumenes en cualquier

datos para la diálisis, tales se pueden corregir y Li, *loc. cit.*).

$$(17-48)$$

ón o del impulsor. En función a $\omega^{2/3}$. Además,

TABLA 17-11 Propiedades de películas comerciales *

Película	Espesor en seco, $\text{cm} \times 10^{-3}$	Espesor húmedo ℓ , $\text{cm} \times 10^{-3}$	Volumen relativo ocupado por los poros V^*	Tortuosidad, h	Diámetro de poro, S , $\text{cm} \times 10^{-4}$
Celofán de la Du Pont					
300 P.D.†	1.91	3.96	0.52	3.8	38
450 P.D.†	2.67	4.95	0.46	3.4	46
600 P.D.†	3.56	7.25	0.51	4.9	33
300 P.U.D.‡	1.78	4.32	0.59	3.9	48
450 P.U.D.‡	2.54	6.10	0.58	3.5	51
Celofán de Avisco					
300 P.-1	2.54	5.07	0.50	4.1	31
450 P.-1	3.94	7.86	0.50	3.8	32
600 P.-1	9.90	17.80	0.44	2.4	29
Tubo sin costura	1.91	3.56	0.46	4.3	33
Papel pergamino de Paterson					
30-lb	5.08	6.85	0.26	2.0	36
40-lb	5.97	8.50	0.30	3.4	30
60-lb	9.00	12.70	0.29	3.0	22
Nitrocelulosa desnitrada					
Ligera	5.34	9.40	0.43	2.6	35
Pesada	9.15	16.50	0.44	2.2	33

* No se utilizó para soluciones cáusticas.

† P.D. se refiere a materiales dimensionales.

‡ P.U.D. se refiere a materiales adimensionales.

TABLA 17-12 Comparación de películas líquidas y coeficientes de membrana para membrana HI-Sep 70*

Electrolito	Concentración moles/litro	$K_0 \dagger, 10^{-4} \times (\text{cm}^2/\text{s})$	$K_m \dagger, 10^{-4} \times (\text{cm}^2/\text{s})$	$K/\ell, 10^{-4} \times (\text{cm}^2/\text{s})$
HCl	0.56	3.0	5.3	6.8
	2.45	4.5	6.5	11.3
	4.45	5.7	8.8	15.0
	6.5	6.5	9.7	19.3
H ₂ SO ₄	0.212	2.1	4.2	3.8
	4.24	3.8	4.8	18.0
H ₃ PO ₄	0.20	1.0	1.7	3.0
	3.20	1.2	1.5	5.8
N ₂ OH	0.5	2.2	3.3	5.7
	7.5	1.5	3.2	2.8

* Vroman, *Ind. Eng. Chem.*, **54**, 20 (1962).

† Medido.

‡ Calculado a partir de la ecuación (17-41) con $1/K_\ell = 1/K_{\ell 1} + 1/K_{\ell 2}$.

indica que se pueden utilizar las dos mediciones de K_0 , a diferentes valores de ω , para calcular K_m , a partir de esta ecuación. Una técnica experimental característica para medir los coeficientes de diálisis se describe en la literatura (Spriggs y Li, *loc. cit.*). Para varios solutos y membranas se determinaron directamente el coeficiente de la membrana y el global de diálisis. En la tabla 17-12 aparecen los resultados para algunos electrolitos (Vroman, *loc. cit.*). Las permeabilidades de cuatro membranas adecuadas para utilizarse en la hemodiálisis se presentan en la tabla 17-13 [Klein, Holland y Eberle, *J. Membr. Sci.*, **5**, 173 (1979)].

Diseño

Consideraciones generales de diseño Para mantener un gradiente máximo de concentración a través de la membrana, se deben aprovechar en las celdas de diálisis las corrientes de convección natural. La membrana se puede montar verticalmente con la fase de alimentación y la de disolvente en circulación a contraflujo, en lados opuestos de la membrana. La dirección del flujo de esas dos fases se debe determinar

TABLA 17-13 Permeabilidades de las membranas y difusividades en solución para los solutos de la hemodiálisis*

Solutos	Peso molecular del soluto	Difusividad del soluto, $D_s, 10^{-5} \times (\text{cm}^2/\text{s})$	Permeabilidades de los solutos en las membranas, K_m			
			Membrana celulósica Cuprophane 150 PM, $10^{-4} \times (\text{cm}^2/\text{s})$	Acetato de celulosa de Celanese CA-2, $10^{-4} \times (\text{cm}^2/\text{s})$	Poli(acrilonitrilo metilsulfonato) de Rhône Poulenc RP AN-69, $10^{-4} \times (\text{cm}^2/\text{s})$	Polycarbonato de Bard PCM, $10^{-4} \times (\text{cm}^2/\text{s})$
Urea	60	1.81	11.5	9.22	15.5	17.7
Fosfato	96	2.78				
Creatinina	113	1.29	5.82	4.74	9.38	9.22
Ácido úrico	168	1.16				
Glucosa	180	0.909	3.75	2.86	6.88	5.59
Sucrosa	342	0.697	1.76	2.68	4.87	4.42
Rafinosa	504	0.578	1.62	1.44	4.09	2.98
Dilaurato de sucrosa	715	0.438	0.541	1.11	1.27	1.09
Péptido A, flexible	778	0.494	0.650	1.43	2.73	2.89
Péptido B, flexible	820	0.478	0.412	0.988	1.49	1.78
Péptido C, duro	1023	0.442	0.417	0.979	2.45	1.93
Péptido D, duro	1003	0.442	0.270	0.596	1.43	0.944
Vitamina B ₁₂	1355	0.379	0.594	0.85	2.66	1.89
Inulina	5200	0.215	0.120	0.25	0.877	0.296

* Klein, Holland y Eberle, *J. Membr. Sci.*, **5**, 173 (1979).

por sus densidades. Por ejemplo, si la alimentación tiene una densidad más alta que el disolvente, se deberá introducir al fondo del compartimiento de dializado y el disolvente en la parte superior del compartimiento de difusato. El disolvente en el compartimiento de dializado, que entra por ósmosis a través de la membrana, producirá una corriente ascendente del líquido débil de baja densidad, mientras que el soluto que se difunde en el compartimiento de difusato formará una corriente de solución de alta densidad, que circula hacia abajo por la superficie de la membrana. Este efecto de corriente de densidad puede reducir considerablemente el espesor de las películas líquidas a ambos lados de la membrana y reducir la resistencia general a la diálisis. La transferencia osmótica del disolvente es indeseable en un proceso de diálisis, porque tiende a diluir el dializado y, en consecuencia, reduce el rendimiento de la diálisis.

Ya que la velocidad de transferencia de masa es directamente proporcional al área de la membrana e inversamente proporcional a su espesor, la superficie de dialización debe ser tan grande como sea posible y tan delgada como lo permitan los requerimientos de resistencia mecánica. Además, la temperatura de dialización debe ser tan alta como lo permitan tanto la estabilidad térmica de la membrana como la de las soluciones incluidas.

En el diseño del dializador se pueden predecir coeficientes de diálisis en forma muy precisa para soluciones diluidas. No obstante, para soluciones concentradas, el diseño del dializador se debe basar en datos de experimentos que reproduzcan las condiciones de la aplicación de que se trate.

Membranas Una membrana adecuada debe tener una permeabilidad alta, un tamaño adecuado de poros y buena estabilidad mecánica. Las membranas empleadas originalmente para la recuperación de materiales cáusticos eran de pergamino o celulosa. Cuando se ponían en agua se hinchaban y formaban un gel microporoso, con un tamaño de poros de 30 a 50 angstroms (30×10^{-8} a 50×10^{-8} cm). De esos dos materiales, el pergamino es más estable, tanto desde el punto de vista físico como del químico. Al aparecer en 1958 las películas de cloruro de polivinilo, microporosas y estables a los ácidos, resultaron prácticas desde el punto de vista comercial los procesos de recuperación de ácidos. Este tipo de membrana tiene permeabilidades elevadas y una larga duración (hasta 2 años en solución ácida). Se produce en espesores que van de 2.5 a 4.5 mils (0.00635 a 0.0114 cm) y tienen tamaños estimados de poros en tres intervalos, de 20 a 50, 30 a 60 y 60 a 100 angstroms. Otras membranas poliméricas para diálisis han sido informadas en la literatura (Hwang y Kammermeyer, 1975, *loc. cit.*).

Las membranas de intercambio de iones pueden separar los no electrolitos de los electrolitos, al obstruir el paso de los iones. Se han logrado separaciones de magnitudes considerables con esas membranas en experimentos de laboratorio con mezclas de acetona y ácido sulfúrico, formaldehído y sulfato de sodio, ácido fórmico y cloruro de sodio, y urea y cloruro de calcio (Carr, *loc. cit.*).

Para la hemodíalisis o el empleo del riñón artificial se dispone de membranas para diálisis en forma de fibra hueca. Dos tipos de fibras huecas comercialmente disponibles para este uso son el material de celulosa regenerada con 285 μ m (0.0285 cm) de diámetro externo y 30 μ m (0.0030 cm) de espesor de pared (Dow Chemical) y el material de poliácilonitrilo modificado con 400 μ m de diámetro externo y 50 μ m de espesor de pared (Monsanto Company) (Hwang y Kammermeyer, 1975, *loc. cit.*).

La porosidad de la membrana y el tamaño de los poros, que rigen la selectividad de la membrana y la velocidad de transferencia, se pueden controlar hasta cierto punto mediante el tratamiento con agentes hinchadores, el estiramiento y reacciones químicas, como la acetilación del celofán, para reducir el tamaño de los poros. En general, la principal resistencia para la transferencia de masa es la de la membrana. Por consiguiente, el mejoramiento futuro del rendimiento de los dializadores dependerá, en gran parte, de que se encuentren métodos mejores para controlar la porosidad y el tamaño de los poros y otros métodos para producir nuevas membranas con coeficientes elevados de transferencia.

Dializadores por lotes En general, se emplean dializadores por lotes agitados para evaluar el rendimiento de diferentes membranas. Esto incluye la determinación de coeficientes de diálisis de membranas. La celda es muy similar a la utilizada para obtener permeabilidades de gases y líquidos, con la excepción de que, por regla general, se trata de ajustar la hidrodinámica, de modo que $Ke \rightarrow \infty$. En un aparato de diálisis, esto se hace insertando agitadores de velocidad variable en cada compartimiento y aumentando la velocidad hasta que K_0 llegue a un máximo.

Dializadores continuos En la literatura técnica se mencionan diversos modelos de laboratorio continuos a contracorriente (Daniel, en *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 5, pp. 1-20, Interscience, New York, 1955, Carr, *loc. cit.*; Vroman, *loc. cit.*; Marshall y Storow, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2934 (1951); Craig y Stewart, *Biochemistry*, **4**, 2712 (1965); Craig y Chen, *Anal. Chem.*, **41**, 590 (1969); Craig, Chen y Taylor, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **3**, 133 (1969); Craig, en Li (ed.), "Recent Advances in Separation Techniques", *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, **68**, 1 (1972); y Spriggs y Li, *loc. cit.*). Los coeficientes de diálisis obtenidos con unidades de laboratorio son válidos aproximadamente para las unidades comerciales, a condición de que las dos funciones con las mismas concentraciones de licor y las mismas velocidades de flujo por unidad de área de la superficie de la membrana.

Dializadores comerciales Hay tres tipos principales de dializadores comerciales: 1) el tipo tanque, 2) el tipo de filtro prensa, y 3) el tipo de fibra hueca. En los dializadores de tipo tanque, bolsas planas de membranas son simplemente sumergidas dentro de un tanque de licor, de tal manera que el licor alimentado es circulado a través del tanque por fuera de las bolsas, en tanto el disolvente es circulado dentro de las bolsas. El dializador de Cerini (patente de Estados Unidos 1,719,754, 1929) es un buen ejemplo de este tipo, que consiste en bolsas de membranas impregnadas hechas con algodón mercerizado. Su característica primordial es la larga duración de la membrana, de 12 a 18 meses en soluciones cáusticas fuertes. Sin embargo, este tipo de dializador tiene algunas desventajas. Requiere una gruesa y pesada membrana a fin de asegurar su resistencia, lo que significa una baja razón dializadora; además, requiere también de mayor espacio para el equipo.

El tipo de filtro-prensa es un modelo nuevo que permite la utilización de membranas sumamente delgadas, en el cual el coeficiente de diálisis es 5 a 10 veces mayor que el del dializador de Cerini de tipo tanque. Como ejemplos de este tipo están los dializadores Asahi, Brosites, Kooij y Graver Hi-Sep (Daniel, *loc. cit.*; Chamberlain y Vroman, *Chem. Eng.*, **66**, 117 (May 4, 1959); Van Soye, *ibid.*, **66**, 84 (Jan. 12, 1959); y Twiner, *loc. cit.*). En este tipo de dializador se emparedan membranas verticales entre marcos alternos de licor y disolvente, alimentando estos últimos al fondo y la parte superior de esos marcos, respectivamente. El dializado y el difusato se retiran por canales situados en la parte superior y la inferior.

Los dializadores de fibra hueca dispuestos dentro de la configuración de tipo tubos y cubierta, parecida a la de los intercambiadores de calor, han sido desarrollados recientemente para aplicaciones de la diálisis, específicamente para la hemodíalisis. Este tipo de dializador se ha analizado matemáticamente (Noda y Gryte, *Am. Inst. Chem. J.*, **25**, 113 (1979); Gostoli y Gatta, *J. Membr. Sci.*, **6**, 133 (1980); y Hermans, *Desalination*, **26**, 45 (1978)). Uno de los modelos puede predecir el coeficiente de transferencia de masa como una función de densidad por empaque de fibra, espesor de membrana, material de la membrana y el tipo de soluto (Noda y Gryte, *loc. cit.*). Los coeficientes de difusión para membranas de fibra hueca han sido informados como una función del peso molecular del soluto como se ilustra en la figura 17-20 (Klein, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, **31**, 361 (1977)).

Aplicaciones La mayor parte de las aplicaciones industriales de la diálisis están ligadas con el tratamiento de corrientes de desecho y la recuperación de ácidos a partir de licores metalúrgicos. La primera aplicación comercial en gran escala lo constituyó la recuperación de sosa cáustica a partir de hemicelulosa coloidal dentro de la industria de rayón-viscosa. Las unidades de diálisis industriales para la recuperación de ácidos disipados a partir de licores metalúrgicos se han utilizado en gran escala desde 1958, cuando se introdujeron membranas de

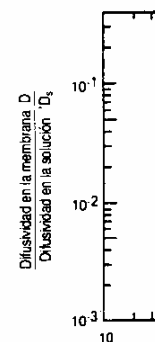


FIG. 17-20 Difusividades de fibra hueca en la he de polisulfona de Amio Polym. Sci. Appl. Polym.

vinilo-plástico resiste dos clorhídrico y nítrile, y la separación de y grabados al ácido [S (abril, 1959)]. Este tipo de separación de ácidos también en la purificación de ácido sulfúrico eliminación de sales c (Febr. 28, 1966)].

Otra aplicación de modálisis. El "riñón car la sangre humana cientes crónicos son u excesivas del cloruro paration Science, vol en Bier (ed.), Membr num Press, New York cientes de difusión p tabla 17-13 y en la f Klein, *loc. cit.*). El di utilidad en la diálisis rios de bioquímica qu yentes de bajo peso Wadstrom, *Sep. Sci.*, (1973); y Hwang y K

La diálisis tiene im y Li, *loc. cit.*; Klein, Economics, Noyes D aplicaciones figuran l to costo, la separació gos de frutas. Combú se también en la desa in Separation Techni (1972)].

ÓSMOSIS INVE

REFERENCIAS GENERALI (Hyperfiltration) in Wai uon Processes, Elsevier Desalination by Revert "Reverse Osmosis", en vol II, CRC Press, Cleve

ializadores por lotes membranas. El análisis de membranas, permeabilidades de a general, se trata de in un aparato de diámetro variable en cada a que K_0 llegue a un

ica se mencionan dicorriente [Daniel, en i, 1-20, Interscience, Marshall y Storow, art, *Biochemistry*, 4, (1969); Craig, Chen; Craig, en Li (ed.), *m. Inst. Chem. Eng.*. Los coeficientes de n válidos aproximado de que las dos fund y las mismas velocidades de la membrana. ciales de dializador prensa, y 3) el tipo de, bolsas planas de de un tanque de licor, o a través del tanque recubierto dentro de las s Unidos 1,719,754, te en bolsas de membrado. Su característica, de 12 a 18 meses en so de dializador tiene la membrana a fin de la razón dializadora; el equipo. ue permite la utilización el coeficiente de dor de Cerini de tipo lizadores Asahi, Bromberlain y Vromen, *ibid.*, 66, 84 (Jan 12, izador se emparedan cor y disolvente, alior de esos marcos, ran por canales situa-

ntro de la configura- intercambiadores de ra aplicaciones de la ste tipo de dializador e, *Am. Inst. Chem. J.*, 6, 133 (1980); y Herndelos puede prede- una función de densi- rana, material de la *cit.*). Los coeficientes do informados como se ilustra en la figura *mp.*, 31, 361 (1977)]. iones industriales de ientes de desecho y la lúrgicos. La primera yó la recuperación de dentro de la industria riales para la recup- alúrgicos se han utili- aron membranas de

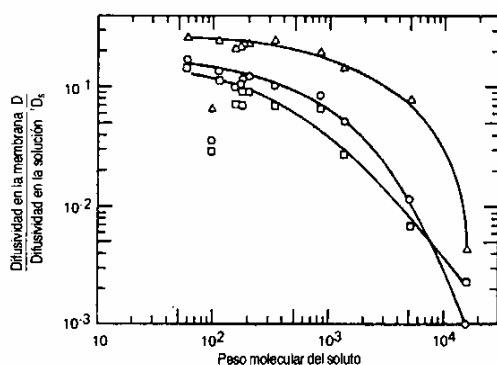


FIG. 17-20 Difusividades de los solutos, a 37°C (98.6°F), para tres membranas de fibra hueca en la hemodialisis: Δ , fibra hueca Enka B2-AH; $\circ$, fibra hueca de polisulfona de Amicon y $\square$, fibra hueca de celulosa de Dow. [Klein, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.*, 31, 361 (1977).]

vinilo-plástico resistentes al ácido, como es en la recuperación de ácidos clorhídrico y nítrico a partir de licor desoxidante de acero inoxidable, y la separación de ácido crómico a partir de licores de anodización y grabados al ácido [Spriggs y Li, *loc. cit.*; y Dvorin, *Metal Finish.*, 52, (abril, 1959)]. Este tipo de membrana ha sido utilizado también en la separación de ácidos minerales a partir de sus sales como es la separación de ácido sulfúrico a partir de cobre y sulfato de níquel, así como también en la purificación de licor desoxidante de acero mediante la eliminación de sales de hierro [Friedlander y Rickles, *Chem. Eng.*, 111 (Febr. 28, 1966)].

Otra aplicación de la diálisis es en el campo de la medicina: la hemodialisis. El "riñón artificial" es una máquina de diálisis para purificar la sangre humana. Los principales solutos que se retiran de los pacientes crónicos son urea, ácido úrico, creatinina, fosfatos y cantidades excesivas del cloruro [Chang en Li (ed.), *Recent Developments in Separation Science*, vol. I, CRC Press, Cleveland, 1972, p. 203; y Lyman, en Bier (ed.), *Membrane Processes in Industry and Biomedicine*, Plenum Press, New York, 1971]. Permeabilidades de membranas y coeficientes de difusión para algunos de estos solutos se presentan en la tabla 17-13 y en la figura 17-20 [Klein, Holland, Eberle, *loc. cit.*; y Klein, *loc. cit.*]. El dializador como riñón artificial ha encontrado gran utilidad en la diálisis de soluciones proteínicas en trabajos preparatorios de bioquímica que permiten la eliminación de la sal y de constituyentes de bajo peso molecular a partir de soluciones [Vesterberg y Wadstrom, *Sep. Sci.*, 5, 83 (1973); Wadstrom y Vesterberg, *ibid.*, 5, 91 (1973); y Hwang y Kammermeyer, 1975, *loc. cit.*].

La diálisis tiene innumerables e interesantes aplicaciones [Spriggs y Li, *loc. cit.*; Klein, *loc. cit.*; y Rickles, *Membranes: Technology and Economics*, Noyes Data Corp., Park Ridge, N.J., 1967]. Entre estas aplicaciones figuran la purificación de materiales farmacéuticos de alto costo, la separación de mezclas orgánicas y la concentración de jugos de frutas. Combinada con ultrafiltración, la diálisis puede utilizarse también en la desalinización [Cross, en Li (ed.), "Recent Advances in Separation Techniques", *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 68, 15 (1972)].

ÓSMOSIS INVERSA

REFERENCIAS GENERALES: Harris, Humphreys y Spiegler, "Reverse Osmosis (Hyperfiltration) in Water Desalination", en Meares (ed.), *Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam and New York, 1976, cap. 4. Merten (ed.), *Desalination by Reverse Osmosis*, M.I.T., Cambridge, Mass., 1966. Podall, "Reverse Osmosis", en Li (ed.) *Recent Developments in Separation Science*, vol. II, CRC Press, Cleveland, 1972, p. 171. Sourirajan (ed.), *Reverse Osmosis*

and Synthetic Membranes, National Research Council Canada Publications, Ottawa, 1977.

Definiciones La ósmosis inversa separa un soluto de una solución, obligando al disolvente a fluir a través de una membrana mediante la aplicación de una presión mayor que la presión osmótica normal. En la ósmosis inversa las moléculas de soluto son de aproximadamente el mismo tamaño que las de disolvente. Esos procesos de separación basados en diferencias de presión a través de una membrana combinan la adaptabilidad con la simplicidad técnica. A diferencia de los procesos de destilación y congelación, pueden funcionar a temperaturas ambiente sin cambio de fases.

Teoría

Modelo de solubilidad y difusión Para una membrana homogénea del tipo de difusión, la velocidad de filtración del disolvente en estado estacionario es

$$N_w = P_w(\Delta p - \Delta\pi)/\ell \quad (17-49)$$

[Michaels, *Chem. Eng. Prog.*, 64, 31 (1968)], en donde N_w = velocidad de filtración del disolvente en estado estacionario a través de la membrana; (g·mol)/(s·cm²); ℓ = espesor de la membrana, cm; P_w = permeabilidad específica, (g·mol·s)/g,

$$P_w = (\bar{C}_{wm}\bar{D}_{wm}V_w)/RT \quad (17-50)$$

$\bar{C}_{wm}$ = concentración media de disolvente en la membrana, (g·mol)/cm³; $\bar{D}_{wm}$ = difusividad media del disolvente en la membrana, cm²/s; V_w = volumen molar del disolvente, cm³/g; R = constante de gas = 8.314 × 10⁻⁵ (g·cm³)/(s²·g·mol·K); T = temperatura absoluta, K; Δp = diferencia de presión aplicada entre los lados de corriente arriba y corriente abajo de la membrana, g/(s²·cm) o dina/cm²; $\Delta\pi$ = diferencia de presión osmótica, g/(s²·cm) o dina/cm²;

$$\Delta\pi = -(RT/V_w) \ln(a_{w1}/a_{w2}) \quad (17-51)$$

y a_w = actividad del disolvente. Los subíndices 1 y 2 se refieren, respectivamente, a los lados de corriente arriba y corriente abajo de la membrana. Para soluciones diluidas la ecuación (17-51) se define

$$\Delta\pi = (C_1 - C_2)RT \quad (17-52)$$

donde C_s = concentración del soluto en la solución, (g·mol)/cm³ y π = C_sRT es la ecuación de Van't Hoff. Las presiones osmóticas para las soluciones de cloruro de sodio a varias salinidades y diferentes temperaturas se muestran en la tabla 17-14. Las presiones osmóticas de los jugos de frutas y las soluciones de azúcar a temperatura ambiente se presentan en la figura 17-21. En la literatura están disponibles las presiones osmóticas para los haluros de los metales alcalino-térreos y al-

TABLA 17-14 Presión osmótica de soluciones de cloruro de sodio*

m_{NaCl}	Presión osmótica π , atm. a			
	25°C.	40°C.	60°C.	100°C.
0.001	0.05	0.05	0.05	0.06
0.01	0.47	0.49	0.52	0.57
0.05	2.31	2.41	2.53	2.75
0.10	4.56	4.76	5.00	5.42
0.20	9.04	9.44	9.93	10.74
0.40	18.02	18.84	19.83	21.45
0.60	27.12	28.40	29.92	32.35
0.80	36.37	38.14	40.22	43.48
1.00	45.80	48.08	50.76	54.87
2.00	96.2	101.3	107.3	115.9
3.00	153.2	161.6	171.0	184.2
4.00	218.9	230.5	243.3	261.8
5.00	295.2	309.4	325.2	346.5
6.00	384.1	400.2	418.0	442.2

* Stoughton y Lietzke, *J. Chem. Eng. Data*, 10, 254 (1965)

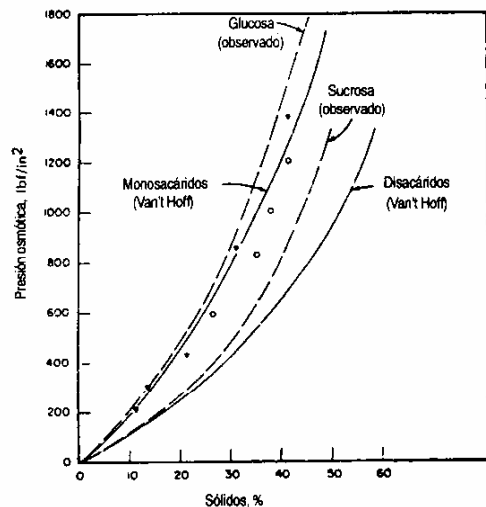


FIG. 17-21 Presiones osmóticas de los jugos de fruta y las soluciones de azúcar a 20 - 25°C (68 a 77°F): ▼ jugo de manzana, ○ jugo de naranja. Para convertir libras fuerza por pulgada cuadrada en kilopascuales, multiplíquese por 6.895. [Merson y Ginnette, "Reverse Osmosis in the Food Industry", en Lacey y Loeb (eds.), *Industrial Processing with Membranes*, reprinted by Robert E. Krieger Publishing Co., Huntington, N.Y., 1979.]

gunas otras sales [Goldberg y Nutall, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 7, 263 (1978); y Bonner, *J. Chem. Eng. Data*, 24, 210, 211 (1979)]. Para soluciones diluidas a presiones elevadas o solutos de alto peso molecular, la corrección osmótica no es importante y la ecuación (17-49) se reduce a

$$N_w = P_w(\Delta p/\ell) \quad (17-53)$$

La transferencia de soluto a través de la membrana se debe a una combinación de arrastre de disolvente y difusión molecular, como se expresa mediante la ecuación:

$$N_s = -D_{sm} \frac{dC_{sm}}{dx} + k_s \frac{C_{sm}}{C_{wm}} N_w \quad (17-54)$$

en donde N_s = flujo de soluto a través de la membrana, (g·mol)/(s·cm²); D_{sm} = coeficiente de difusión de soluto en la membrana, cm²/s; C_{sm} = concentración de soluto en la membrana, (g·mol)/(cm³); C_{wm} = concentración de disolvente en la membrana, (g·mol)/cm³; y k_s = coeficiente de acoplamiento (entre cero y la unidad). La eficiencia de rechazo se define mediante

$$R_s = 1 - (C_{s2}/C_{s1}) \quad (17-55)$$

Mecanismo de tamiz. Para una membrana microporosa, isotrópica y aleatoria, el flujo de disolvente en estado estacionario es

$$N_w = K_w \Delta p / \eta_w \ell \quad (17-56)$$

en donde K_w = permeabilidad hidráulica.

$$K_w = \epsilon r^2 / 20 \quad (17-57)$$

η_w = viscosidad del disolvente, r = radio hidráulico medio de los poros; ϵ = porosidad de la membrana.

La constante de 20 en la ecuación (17-57) es un número empírico que toma en consideración las anomalías de la forma de los poros, la falta de uniformidad de la sección transversal de los poros y la tortuosidad de las trayectorias de flujo en la membrana [Michaels, en Perry

(ed.) *Progress in Separation and Purification*, vol. 1, p. 297, Interscience, New York, (1968)].

El soluto se transfiere puramente por convección con el disolvente, a través de los poros de la membrana que son suficientemente grandes como para admitir las moléculas del soluto. Esto se puede representar por medio de

$$N_s = \left[(1 - \phi) \frac{K_w \Delta p}{\eta_w \ell} \right] \frac{C_{s1}}{C_{w1}} \quad (17-58)$$

en donde ϕ = fracción de flujo de disolvente puro que pasa por los poros de rechazo del soluto y C_{w1} = concentración de disolvente en la solución en el lado de corriente arriba.

Polarización de la concentración. Los flujos reales pueden ser inferiores a lo previsto debido a la polarización de la concentración. Esto significa, por ejemplo, la desalinización, cuando el agua se transfiere a través de una membrana, la sal que se queda atrás se concentra en una solución cerca de la superficie de la membrana. Por tanto, la eficiencia de separación de la membrana disminuye gradualmente, conforme se incrementa el espesor en forma paulatina de la capa de solución concentrada de sal. Además del aumento de concentración de la sal en la entrecara hay un incremento de presión osmótica de la solución en la entrecara que, a su vez, reduce la presión para impulsar al agua a través de la membrana. La polarización de la concentración también puede destruir superficies sensibles de las membranas.

La acumulación de la capa de sal cerca de la superficie de la membrana puede alcanzar un espesor constante como resultado de un equilibrio de dos factores opuestos, o sea, el transporte por convección de sal hacia la membrana mediante el movimiento masivo del agua y la retrodifusión de sal lejos de la superficie de la membrana, debido al gradiente de concentración que se establece cerca del límite de fase. Esto se demuestra mediante la ecuación (17-59) [Sherwood *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4, 113 (1965)].

$$N_w \frac{C_s}{C_{w1}} + (D_s + E) \frac{dC_s}{dy} = 0 \quad (17-59)$$

en donde D_s = difusividad de soluto en la solución, E = coeficiente de difusión parásita, y y = distancia normal respecto a la frontera de la fase. La solución de la ecuación precedente para el flujo turbulento es

$$\frac{C_{sp}}{C_s} = \exp \left[\frac{2N_w Sc^{2/3}}{C_{w1} U_b f} \right] \quad (17-60)$$

en donde C_{sp} = concentración de soluto en la solución de corrientes arriba en la superficie de la membrana, (g·mol)/cm³; Sc = número de Schmidt; U_b = velocidad del fluido masivo, cm/s; y f = factor de fricción de Fanning.

Para el flujo laminar entre membranas, la difusión de la sal se describe mediante la ecuación

$$\frac{\partial}{\partial X}(UC) + \lambda \frac{\partial}{\partial Z}(VC - \gamma \frac{\partial C}{\partial Z}) = 0 \quad (17-61)$$

en donde $X = x/h$, distancia axial adimensional; x = distancia axial de la entrada del canal; h = semianchura del canal bidimensional; $U = u/u(o)$, velocidad axial adimensional; u = componente de velocidad en la dirección x , $u(o)$ = velocidad promedio del fluido a la entrada del canal; $C = C_s/C_s(0)$, $C_s(0)$ = concentración de soluto en la solución a la entrada del canal; $\lambda = v/u(o)$; v = velocidad de retro a través de la membrana; $Z = y/h$ = posición transversal adimensional; $V = v_s/v$ = velocidad adimensional normal a la membrana; v_s = componente de velocidad en la dirección y ; $\gamma = D_s/vh$. La solución es

$$C(X, Z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n Y_n(Z) (1 - \lambda X)^{2/3} a_{n-1} \quad (17-62)$$

en donde a_n y $Y_n(Z)$ son los valores propios (eigenvalores) de la polarización de concentración, tal como se expresa por medio de τ , en donde $\tau = (C_{sp} - C_s)/C_s$, entonces

$$\tau = (1 - \lambda X)C(X, 1) - 1 \quad (17-63)$$

TABLA poliam

Acetato d
acetyl
Acetato d
acetyl
Acetato d
acetyl
Acetato d
acetyl
Poliamid
* Stann

Existen análisis de membranas de poliamidas y de placas de National Laborator *Fundamentals*, 5, 3

El soluto se puede de difusión de la so pero la fuerza de ir de concentraciones *et. al., loc. cit.*

donde B = coeficiet para el soluto. Los y cloruro de sodio e aparecen en la tabla

Debe observarse fibras huecas es de filtrado, como indic ca con ósmosis inv 3, 339 (1979)].

Diseño

Membranas U mosis inversa tiene algunas propiedades economía del proce brana para el agua s a presión que se req infiltración del agu el tamaño del equi potable, y 3) durabi con que se deben re

Actualmente se t tato de celulosa, co una familia de pol (Stannett *et al.*, *loc. en la tabla 17-15. I son las membranas métricas), en forma de fibra hueca de i tubos múltiples den*

Las membranas forma de una peli que se estima es de gruesa, porosa y es a la infiltración. Se ciones y muy deli para flujos de agua, con un elevado rec

vol. 1, p. 297, Inter-

ción con el disolvente.
cientemente grandes
se puede representar

$$\frac{1}{n} \quad (17-58)$$

que pasa por los poros
disolvente en la solu-

s reales pueden ser in-
la concentración. Esto
o el agua se transfiere
ás se concentra en una
Por tanto, la eficiencia
almente, conforme se
xa de solución concen-
ción de la sal en la en-
a de la solución en la
pulsar al agua a través
ración también puede

superficie de la mem-
resultado de un equi-
rie por convección de
masivo del agua y la
membrana, debido al
rea del límite de fase.
[Sherwood *et al.*, *Ind.*

$$0 \quad (17-59)$$

ión, E = coeficiente de
a la frontera de la fase.
ujo turbulento es

$$(17-60)$$

solución de corrientes
 μcm^3 ; Sc = número de
 μs ; y f = factor de fric-

usión de la sal se des-

$$= 0 \quad (17-61)$$

; x = distancia axial de
al bidimensional; U =
nente de velocidad en
fluido a la entrada del
luto en la solución a la
le retiro a través de la
mensional; $V = v_x/v_y =$
 μ ; v_y = componente de
ión es

$$k^s_{a_{n-1}} \quad (17-62)$$

genvalores) de la pola-
por medio de τ , en don-

$$l \quad (17-63)$$

TABLA 17-15 Coeficiente de difusión y distribución para las membranas de acetato de celulosa y poliamida*

Membrana	Difusividad del agua en la membrana, D_{wm} , cm^2/s	Concentración del agua en la membrana, C_{wm} , $(\text{g-mol})/\text{cm}^3$	Difusividad del NaCl en la membrana, D_{m}	Coeficiente de distribución de NaCl, B
Acetato de celulosa, con 43.2% de acetil	1.3×10^{-6}	0.0067	3.9×10^{-11}	0.015
Acetato de celulosa, con 39.8% de acetil	1.6×10^{-6}	0.0089	9.4×10^{-10}	0.035
Acetato de celulosa, con 37.6% de acetil	2.9×10^{-6}	0.011	4.3×10^{-9}	0.062
Acetato de celulosa, con 33.6% de acetil	5.7×10^{-6}	0.016	2.9×10^{-8}	0.17
Poliamida de Nomex®	1.5×10^{-6}	0.011-0.027	1.3×10^{-10}	0.2

* Stannett, Koros, Paul, Lonsdale y Baker, *Adv. Polym. Sci.*, **32**, 69 (1979); Lonsdale, Merten y Reiley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1341, (1965).

Existen análisis matemáticos similares de la polarización de concentración tanto en el flujo laminar como en el turbulento en canales cilíndricos y de placas paralelas [Dresner, OSW Report, 3621, Oak Ridge National Laboratory, 1964; Gill y colaboradores, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **5**, 36f (1966)].

El soluto se puede transferir a través de la membrana por un proceso de difusión de la solución, como el expresado en la ecuación (17-64), pero la fuerza de impulso para el transporte del soluto es la diferencia de concentraciones en lugar de la diferencia neta de presión (Stannett *et al.*, *loc. cit.*).

$$N_s = \frac{D_m B (C_p - C_a)}{\ell} \quad (17-64)$$

donde B = coeficiente de distribución de la solución en la membrana, para el soluto. Los coeficientes de difusión y distribución para el agua y cloruro de sodio en membranas de acetato de celulosa y de poliamida aparecen en la tabla 17-15.

Debe observarse que la polarización de la concentración para las fibras huecas es despreciable debido a la baja velocidad de flujo del filtrado, como indica el análisis matemático de un sistema de fibra hueca con ósmosis inversa [Kabadi, Doshi y Gill, *Chem. Eng. Commun.*, **3**, 339 (1979)].

Diseño

Membranas Una membrana adecuada para los procesos de ósmosis inversa tiene que satisfacer requisitos estrictos. Por ejemplo, algunas propiedades importantes de las membranas en relación con la economía del proceso de desalinización son 1) selectividad de la membrana para el agua sobre los iones, que determina el número de etapas a presión que se requieren para producir agua potable; 2) velocidad de infiltración del agua por unidad de gradiente de presión, que determina el tamaño del equipo por unidad de velocidad de producción de agua potable; y 3) durabilidad de la membrana, que determina la frecuencia con que se deben reemplazar las membranas.

Actualmente se utilizan dos materiales para las membranas: el acetato de celulosa, con un grado de acetilación que varía de 2.5 a 2.8 y una familia de poliamidas aromáticas y de hidracida de poliamida (Stannett *et al.*, *loc. cit.*). Las propiedades de estos materiales aparecen en la tabla 17-15. Las membranas de mayor empleo en la actualidad son las membranas de acetato de celulosa tipo Loeb-Sourirajan (asimétricas), en forma de módulo con espiral enrollada, y las membranas de fibra hueca de poliamida aromática, empacadas en un diseño de tubos múltiples dentro de una cubierta.

Las membranas asimétricas de acetato de celulosa se hacen con la forma de una película compuesta, en la que una capa delgada y densa, que se estima es de 0.1 a 10 μm de espesor, se apoya en otra mucho más gruesa, porosa y esponjosa (2 a 5 mil), con poca o ninguna resistencia a la infiltración. Se han desarrollado membranas libres de imperfecciones y muy delgadas (aproximadamente 0.1 μm , e incluso menos), para flujos de agua, que se acercan a 24.5 gal/(ft²·día) [1 m³/(m²·día)] con un elevado rechazo de sal. Estas membranas se han incorporado

en módulos económicos de espiral enrollada [Kremen, "Technology and Engineering of ROGA Spiral-Wound Reverse Osmosis Membrane Modules", en Sourirajan (ed.), *op. cit.*, cap. 17].

En la ósmosis inversa, las moléculas de soluto cuyas dimensiones se acercan al tamaño de los poros de la membrana bloquean algunos de estos últimos y provocan un atascamiento y una reducción de la permeabilidad. Para evitar el atascamiento de las membranas microporosas, conviene escoger una membrana con tamaños de poros que estén muy por debajo de las dimensiones del soluto. Las membranas microporosas asimétricas tienen una resistencia superior al atascamiento, porque los poros son de forma cónica, de modo que sus diámetros aumentan con la distancia a través de la membrana. También se puede producir una formación de tortas, debido a que el soluto retenido se acumula en la superficie de la membrana. Esto puede provocar deterioros de esta última. Tal deterioro se puede eliminar en forma parcial invirtiendo en forma periódica la dirección de flujo y manteniendo una velocidad elevada de circulación a través de la membrana (véase el análisis anterior de la polarización de concentración).

Para salinidades diferentes del agua de alimentación y eficiencias distintas de rechazo de sales, las presiones de operación requeridas se dan en la figura 17-22. En la tabla 17-16 aparecen eficiencias de rechazo de varios solutos por una membrana modificada de acetato de celulosa. Los compuestos que se excluyen más eficientemente gracias a las membranas son las sales de iones divalentes, la sacarosa y las sales de tetraalquilamonio (Blunk, UCLA, Dept. Eng. Rep., 64-28, 1964). Las permeabilidades aparentes del agua y los diversos solutos se calcularon sobre la base del espesor eficaz de la membrana de 0.16 m [Lonsdale, en Merten (ed.), *Desalination by Reverse Osmosis*, pp. 134-135, M.I.T. Cambridge, Mass., 1966]. La relación entre la eficiencia del rechazo de sales y la presión del sistema para diversas sales comunes las dan Michaels y colaboradores [*J. Colloid Sci.*, **20**, 1034 (1965)].

El rechazo de los solutos orgánicos mediante membranas de ósmosis inversa depende de su peso molecular, el diámetro estérico y la carga iónica [Caracciolo, Rosenblatt y Tomsic, "Du Pont's Hollow Fiber

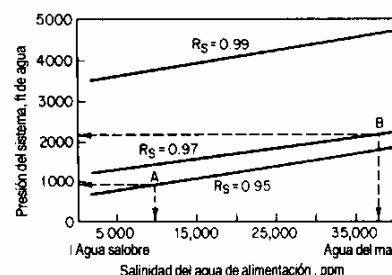


FIG. 17-22 Efectos de la salinidad sobre la eficiencia de rechazo de la sal y la presión del sistema. Para convertir pies en metros, multiplíquese por 0.3048.

TABLA 17-16 Selectividad de membranas modificadas de acetato de celulosa para varios solutos*

Soluto	Concentración, moles/litro	Flujo de agua, g/cm ² -sec.	Rechazo, %	Permeabilidad aparente del agua P_w , g/cm ² -sec.	Permeabilidad aparente del soluto P_s , cm/sec.
NaCl	0.90	7.2×10^{-4}	98.1	2.6×10^{-7}	2.0×10^{-10}
NaBr	0.51	6.9×10^{-4}	98.0	1.9×10^{-7}	3.1×10^{-10}
KCl	0.71	7.4×10^{-4}	95.8	2.2×10^{-7}	5.3×10^{-10}
NaNO ₃	0.029	1.2×10^{-3}	90.1	2.6×10^{-7}	1.9×10^{-9}
NaClO ₄	0.43	1.1×10^{-3}	86.3	2.3×10^{-7}	2.9×10^{-9}
NH ₄ ClO ₄	0.45	8.5×10^{-4}	77.4	2.1×10^{-7}	5.0×10^{-9}
NH ₄ NO ₃	0.031	1.3×10^{-3}	80.3	2.8×10^{-7}	4.7×10^{-9}
CaCl ₂	0.47	6.7×10^{-4}	99.1	2.1×10^{-7}	5.3×10^{-10}
Na ₂ SO ₄	0.37	6.2×10^{-4}	99.3	1.6×10^{-7}	1.0×10^{-9}
HNO ₃ †	0.040	1.3×10^{-3}	51.3	2.7×10^{-7}	1.8×10^{-8}
NH ₄ OH†	0.050	1.4×10^{-3}	6.2	2.9×10^{-7}	3.0×10^{-7}
Laurilsulfato sódico	0.0043	1.8×10^{-3}	98.2	3.8×10^{-7}	1.1×10^{-10}
Sacarosa	0.15	1.5×10^{-3}	99.7	3.4×10^{-7}	5.0×10^{-11}
Cloruro de tetrametilamonio	0.48	8.9×10^{-4}	99.6	2.5×10^{-7}	5.0×10^{-11}
Cloruro de tetraetilamonio	0.32	1.1×10^{-3}	99.4	2.7×10^{-7}	1.0×10^{-10}

Presión: 102 atm.

Contenido de acetilo de la membrana = 39.8%.

Espesor real de la membrana = 0.16 μ m

* Blunk, U.C.L.A. Dept. Eng. Rept. 64-28, 1964. Lonsdale, in Merten (ed.), "Desalination of Reverse Osmosis," pp. 134-135, M.I.T., Cambridge, Mass., 1966.

† Esta prueba se efectuó a, aproximadamente, 0°C para reducir los ataques químicos. De todos modos, se produjo durante la prueba cierta pérdida de selectividad para NaCl.

Membranas," en Sourirajan (ed.), *op. cit.*, cap. 16). El rechazo se mejora con un alto peso molecular, las ramificaciones y la carga eléctrica de los iones masivos hidratados en forma estérica. Un pH elevado incrementa la disociación y, por consiguiente, mejora el rechazo. En la tabla 17-17 se presentan los datos de rechazo para las membranas de acetato de celulosa y poliamida, con varios solutos orgánicos. En la literatura se dispone de los resultados del rechazo para otras especies

orgánicas [Besik, "Reverse Osmosis in Treatment of Domestic and Municipal Waters", en Sourirajan (ed.), *op. cit.*, cap. 24].

Mientras que el acetato de celulosa y las membranas de poliamida son utilizadas en ósmosis inversa, actualmente prosiguen las investigaciones para el desarrollo de nuevas y mejores membranas. Se han descubierto varios tipos de membranas diferentes que poseen velocidades interesantes de infiltración de agua y rechazo de sal (Stannett y colaboradores, *loc. cit.*; y Podall, *loc. cit.*).

TABLA 17-17 Datos de rechazo de las membranas de acetato de celulosa y poliamida para varios solutos orgánicos

Soluto	Peso molecular	pH de alimentación	Concentración de alimentación, ppm	Rechazo de la membrana de acetato de celulosa, %	Rechazo por la membrana de poliamida Permapex B-9, %	Ref.
Ácido acético	60	3.7	500		40	1
	60		682-1000	10	31	2
Acetona	58		856-1000	5	53	2
Ácido benzoico	122	3.7	500		83	1
n-Butanol	74	6-9	500-2000	17	65	1
iso-Butanol [(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH]	74	4-10	500-2000	42	95	1
Eter dietílico	74		388-1000	13	58	2
Etanol	46	5-10	500-2000	10	28	1
Etilen glicol	62	6-7	2000		48	1
Formaldehído	30		1000-1278	20	21	2
Ácido fórmico	46	3.2	500		50	1
Glucosa	180	5-8	500-2000		99	1
Glicerol	92	6-7	500-2000		91	1
	92		765-1000	80	88	2
Metanol	32	7	500-2000	5	0	1
n-Propanol	60	4-10	500-2000	25	62	1
iso-Propanol	60	5-11	500-2000	38	75	1
Fenol	94	7-9	500-2000		55	1
Rafinosa (C ₁₈ H ₃₂ O ₁₆)	504	7	2000		99.4	1
Sodio, acetato de	82	8.1	680		98	1
Sodio, benzoato de	144	8.1	590		99	1
Sodio, formiato de	68	6.9	740		94	1
Sodio, fenolato de	116	10.7	2500		95	1
Sucrosa	342	5-8	500-2000		99.8*	1
Urea	60		1000-1188	18	34	2

Referencias:

1. Caracciolo, Rosenblatt y Tomsic, "Du Pont's Hollow Fiber Membranes", en Sourirajan (ed.), *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, National Research Council Canada Publications, Ottawa, 1977, cap. 16.
2. Chian y Fang, *Am. Inst. Chem. Eng. Symp.*, 70, ser. no. 136, 497 (1973).

Módulos de membrana enrollada, 2) f

piral enrollada, 2) f

módulo de espiral

una cubierta de me

(como, p. ej., una m

tal modo que dos m

de apoyo y están pe

de la cubierta mem

forado. Esta constr

sobre el tubo, a la p

recipiente a presión

sobre la membrana

sa la membrana flu

Los botes se puede

tación pueda circul

dulos utilizados en

1 ft (0.3 m) de larg

tienen de 4 a 8 ft²

Merten, Off. Salin

dulos más grandes

mermeyer, 1975, k

El módulo de fib

figura 17-23, consi

y un espesor de par

sobre la superficie

inestables térmica o químicamente; es decir, los productos biológicos, las drogas y los alimentos, en los que los métodos tradicionales de separación y purificación dan a menudo por resultado la pérdida de producto o el deterioro del sabor.

Las aplicaciones industriales incluyen las siguientes: 1) Desalinización del agua de mar: las unidades de ósmosis inversa se han utilizado satisfactoriamente para desalar el agua de mar hasta la calidad de potable [Caracciolo *et al.*, *loc. cit.*; Shields, "Five Years' Experience with Reverse Osmosis Systems Using Du Pont Permasep Permeators," *Proc. 6th Int. Symp. Fresh Water from Sea*, 3, 395 (1978); y Tidhall, Kuiper, Lange y Kadaj, *Desalination*, 29, 319 (1979)]. 2) La producción de agua potable: la ósmosis inversa se ha utilizado para suministrar agua potable a ciertas comunidades, como, por ejemplo, Greenfield, Iowa y Rotonda West, Florida [Moore, *J. Am. Water Works Assoc.*, 64, 781 (1972); y Caracciolo *et al.*, *loc. cit.*] y para el tratamiento de aguas salobres o superficiales (Besik, *loc. cit.*). 3) La desmineralización: las unidades de ósmosis inversa se han integrado a los sistemas de agua ultrapura, que suministran agua para los procesos de fabricación electrónica (Caracciolo *et al.*, *loc. cit.*). 4) Las operaciones de recirculación en las plantas de galvanoplastia y electrorecubrimientos: en esta aplicación no sólo se recubren materiales valiosos, como níquel, cromo y cianuro, sino que al mismo tiempo se eliminan los problemas de descarga de agua [Caracciolo *et al.*, *loc. cit.*; Golomb, "Application of Reverse Osmosis to Electroplating Water Treatment", en Sourirajan (ed.), *op. cit.*, cap. 23; y Cohen y Loeb, "Industrial Water Treatment by Means of Reverse Osmosis Membranes", en Sourirajan (ed.), *op. cit.*, cap. 25]. 5) El procesamiento de sueros, jugos y efluentes de la industria alimentaria: los sueros de queso y queso cottage se procesan por ósmosis inversa, que se combina con la ultrafiltración para separar los solutos en fracciones que contienen básicamente proteínas,

lactosa y ácido láctico, así como para concentrar cada una de estas fracciones (Merson y Ginnette, "Reverse Osmosis in the Food Industry", en Lacey y Loeb (eds.), *op. cit.*, cap. 10; y Delancy y Donnelly, "Applications of Reverse Osmosis in the Dairy Industry", en Sourirajan (ed.), *op. cit.*, cap. 20]. Una planta grande en California, que utiliza la ósmosis inversa, elimina los solutos del efluente de un proceso de fermentación de alimentos (Merson y Ginnette, *loc. cit.*). 6) Las aplicaciones en la industria de la pulpa y papel: la ósmosis inversa se puede utilizar para el tratamiento de los flujos diluidos del proceso en la industria de la pulpa y el papel, para la recirculación del agua y la reducción del color, la demanda de oxígeno bioquímico y otros componentes objetables de la descarga de una fábrica de papel [Bansal y Wiley, "Applications of Reverse Osmosis in the Pulp and Paper Industry", en Sourirajan (ed.), *op. cit.*, cap. 22]. Combinada con la ultrafiltración, la ósmosis inversa se puede utilizar para fraccionar y concentrar productos químicos comercializables de madera a partir de los licores agotados de sulfito (Bansal y Wiley, *loc. cit.*). 7) Concentración del agua radiactiva de lavado: la ósmosis inversa elimina tanto los contaminantes radioquímicos como los no radiactivos del agua contaminada de lavado en las centrales nucleares [Stana, "Westinghouse Membrane Systems", en Sourirajan (ed.), *op. cit.*, cap. 18]. 8) La purga de los generadores de vapor: en la operación de una central nuclear con reactor con agua a presión, la purga del generador de vapor se procesa por medio de ósmosis inversa para reducir en un factor de 10 o más el

TABLA 17-18 Estimación de costos para las plantas de desalinización del agua de mar*

	Costo
Parámetros de diseño y económicos	
Presión de operación	800 lb/in ² manométricas
Factor de planta	85%
Equipo de membrana	Fibra hueca de poliamida
Vida de la membrana	2 años
Proporción de gastos fijos	12 % año
Costo de la potencia	3.5 centavos/kWh
Salinidad del producto, para una alimentación de 27 000 ppm	300 ppm
Salinidad del producto, para una alimentación de 42 000 ppm	500 ppm
Recuperación del producto, para una alimentación de 27 000 ppm	35 %
Recuperación del producto, para una alimentación de 42 000 ppm	20%
Costos de capital (dólares EU)	
Planta de 528 000 gal/día, con una alimentación de 27 000 ppm	\$1 960 000
Planta de 528 000 gal/día, con una alimentación de 42 000 ppm	\$2 930 000
Planta de 1 057 000 gal/día, con una alimentación de 27 000 ppm	\$3 330 000
Planta de 1 057 000 gal/día, con una alimentación de 42 000 ppm	\$5 070 000
Costos de operación	
Planta de 528 000 gal/día, con una alimentación de 27 000 ppm	398 centavos/1000gal
Planta de 528 000 gal/día, con una alimentación de 42 000 ppm	656 centavos/1000gal
Planta de 1 057 000 gal/día, con una alimentación de 27 000 ppm	364 centavos/1000gal
Planta de 1 057 000 gal/día, con una alimentación de 42 000 ppm	591 centavos/1000gal

* Glueckstern, Kantor y Wilf, "Field Trials and Preliminary Evaluation of Reverse Osmosis Systems for Seawater Desalting at the Red-Sea Shore", *Proc. 6th Int. Symp. Fresh Water from Sea*, 3, 307 (1978).

TABLA 17-19 Variación de costos para una planta de desalinización de agua de mar con una capacidad de 528 000 gal/día*

Costos	Alimentación de 27 000 ppm	Alimentación de 42 000 ppm
Costos de capital (dólares EU)		
Sitio	\$ 182 000	\$ 69 000
Pretratamiento y posttratamiento	177 000	445 000
Planta de ósmosis inversa, que incluye las membranas	1 152 000	1 739 000
Diseño, instalación y otros costos, incluyendo los de contingencia	453 000	676 000
Total de costos de capital	\$1 964 000	\$2 929 000
Costos de operación (dólares EU)		
Gastos de capital	144 centavos/1000gal	216 centavos/1000gal
Reemplazo de las membranas	144 centavos/1000gal	190 centavos/1000gal
Costo de la potencia	83 centavos/1000gal	144 centavos/1000gal
Operación y mantenimiento	57 centavos/1000gal	106 centavos/1000gal
Total de costos de operación	398 centavos/1000gal	656 centavos/1000gal
Efecto de los parámetros económicos sobre los costos de operación		
Proporción de gastos fijos		
Alta = 16%	+49 centavos/1000gal	+72 centavos/1000gal
Baja = 8%	-49 centavos/1000gal	-72 centavos/1000gal
Factor de Planta		
Bajo = 80%	+19 centavos/1000gal	+30 centavos/1000gal
Alto = 90%	-19 centavos/1000gal	-30 centavos/1000gal
Vida de la membrana		
Baja = 1 año	+114 centavos/1000gal	+190 centavos/1000gal
Alta = 3 años	-114 centavos/1000gal	-190 centavos/1000gal

* Glueckstern, Kantor y Wilf, "Field Trials and Preliminary Evaluation of Reverse Osmosis Systems for Seawater Desalting at the Red-Sea Shore", *Proc. 6th Int. Symp. Fresh Water from Sea*, 3, 307 (1978).

TABLA 17-20 Efectos de la desalinización del agua de mar*

Parámetros de diseño y económicos
Presión de operación
Factor de planta
Proporción de gastos fijos
Costo de potencia
Salinidad del agua de mar
Salinidad del producto
Recuperación del producto
Fuente del agua de mar
Costos de capital (dólares EU)
Planta de 185 000-gal/día
Planta de 2 114 000-gal/día
Costos de operación (dólares EU)
Planta de 185 000-gal/día
Planta de 2 114 000-gal/día

* Glueckstern, Kantor y Wilf, "Field Trials and Preliminary Evaluation of Reverse Osmosis Systems for Seawater Desalting at the Red-Sea Shore", *Proc. 6th Int. Symp. Fresh Water from Sea*, 3, 307 (1978).

volumen de la corriente de agua de mar que se desperdicia en la emulsión de agua y aceite, una emulsión de herramientas y el sitio de los metales. La ósmosis inversa da por resultado un aceite reutilizable y un aceite reutilizable. Estimación de costos de desalinización del agua de mar por día y 1 057 gal/día. Tanto el costo incremental de la capacidad de desalinización de agua de mar como el costo incremental de la capacidad de desalinización de agua de mar.

TABLA 17-21 Variación de costos para una planta de desalinización de agua de mar con una capacidad de 185 000 gal/día*

Costos de capital (dólares EU)
Planta de ósmosis inversa
Desarrollo del sitio
Equipo de ósmosis inversa
Instalación de la planta
Total, planta de
Sistema de suministro de agua
Sistema de suministro de agua
Diseño, supervisión
Total de costos de capital
Costos de operación (dólares EU)
Gastos de capital
Costos de potencia
Operación y mantenimiento
Total de costos de operación

* Glueckstern, Kantor y Wilf, "Field Trials and Preliminary Evaluation of Reverse Osmosis Systems for Seawater Desalting at the Red-Sea Shore", *Proc. 6th Int. Symp. Fresh Water from Sea*, 3, 307 (1978).

trar cada una de estas nosis in the Food Industry and Donnelly, California, que utiliza nte de un proceso de , loc. cit.). 6) Las apli-osis inversa se puede s del proceso en la ión del agua y la reduc-ico y otros componen-papel [Bansal y Wiley, p and Paper Industry", la con la ultrafiltración. ionar y concentrar pro-a partir de los licores . 7) Concentración del imina tanto los conta-s del agua contamina- "Westinghouse Mem-ap. 18]. 8) La purga de ma central nuclear con-dor de vapor se procesa an factor de 10 o más el

a una planta de i capacidad de

Alimentación de 42 000 ppm

\$ 69 000
445 000
1 739 000
676 000

\$2 929 000

al 216 centavos/1000gal
al 190 centavos/1000gal
al 144 centavos/1000gal
al 106 centavos/1000gal
al 656 centavos/1000gal

gal +72 centavos/1000gal
gal -72 centavos/1000gal

gal +30 centavos/1000gal
gal -30 centavos/1000gal

gal +190 centavos/1000gal
gal -190 centavos/1000gal

l Preliminary Evaluation of the Red-Sea Shore". Proc.

TABLA 17-20 Estimación de costos para las plantas de desalinización de agua salobre *

Parámetros de diseño y económicos	Costo
Presión de operación	400 lb/in ² manométricas
Factor de planta	90%
Proporción de gastos fijos	12% por año
Costo de potencia	3.5 centavos/kWh
Salinidad del agua de alimentación	5900 ppm
Salinidad del producto	550 ppm
Recuperación del producto	60%
Fuente del agua de alimentación	Pozo
Costos de capital (dólares EU)	
Planta de 185 000-gal (700-m ³)/día	\$301 000
Planta de 2 114 000-gal (8000-m ³)/día	\$3 000 000
Costos de operación (dólares EU)	
Planta de 185 000-gal (700-m ³)/día	254 centavos/1000 gal
Planta de 2 114 000-gal (8000-m ³)/día	190 centavos/1000 gal

* Glueckstern, Kantor y Mansdorf, "General Design, Erection and Acceptance Test of a Large Reverse Osmosis Plant for Water Supply to the Town of Eilat", Proc. 6th Int. Symp. Fresh Water from Sea, 3, 297 (1978).

volumen de la corriente de purga y así poder manejarlo con el evaporador de desperdicio radiactivo (Stana, loc. cit. 9) Separación de la emulsión de agua y aceite: en las operaciones de maquinado de metales, una emulsión de agua y aceite se utiliza para lubricar y enfriar las herramientas y el sitio de trabajo. La emulsión se contamina con algunos metales. La ósmosis inversa se utiliza para separar esta emulsión y da por resultado agua, que se puede descargar, y un concentrado de aceite que se puede quemar fácilmente o refinar aún más, para producir un aceite reutilizable (Stana, loc. cit.).

Estimación de costos Los costos estimados para las plantas de desalinización del agua de mar, con capacidades de 528 000 gal (2000 m³) por día y 1 057 000 gal (4000 m³) por día aparecen en la tabla 17-18. Tanto el costo de capital como el de operación disminuyen al incrementarse la capacidad de la planta y reducirse la salinidad del agua de alimentación. La variación de costos para una planta de desalinización de agua de mar de 528 000 gal por día se presenta en la tabla 17-19.

TABLA 17-21 Variación de costos para una planta de desalinización de agua salobre con una capacidad de 185 000 gal/día *

Costos	Costo
Costos de capital (dólares EU)	
Planta de ósmosis inversa	
Desarrollo del sitio e instalaciones	36 600
Equipo de ósmosis inversa, que incluye la instalación de las membranas y del sistema	188 200
Instalaciones para el pretratamiento, incluyendo la instalación	10 700
Total, planta de ósmosis inversa	\$235 500
Sistema de suministro del agua de alimentación	20 400
Sistema de suministro del producto	15 100
Diseño, supervisión y arranque	30,300
Total de costos de capital	\$301,300
Costos de operación (dólares EU)	
Gastos de capital	57 centavos/1000 gal
Costos de potencia	49 centavos/1000 gal
Operación y mantenimiento (mano de obra, materiales y reemplazo de las membranas)	148 centavos/1000 gal
Total de costos de operación	254 centavos/1000 gal

* Glueckstern, Kantor y Mansdorf, "General Design, Erection and Acceptance Test of a Large Reverse Osmosis Plant for Water Supply to the Town of Eilat", Proc. 6th Int. Symp. Fresh Water from Sea, 3, 297 (1978).

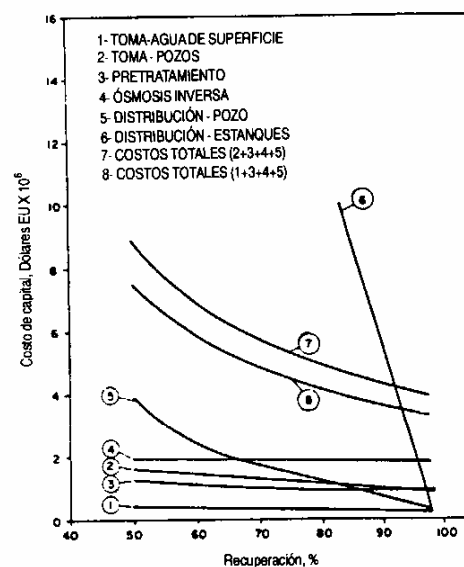


FIG. 17-25 Costo de capital para el tratamiento de aguas salobres o de superficie, con objeto de producir agua potable, con una capacidad de 790 m³/h (5 millones de gal/día). [Besik, "Reverse Osmosis in Treatment of Domestic and Municipal Waters", en Sourirajan (ed.), *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, National Research Council Canada Publications, Ottawa, 1977, cap. 24.]

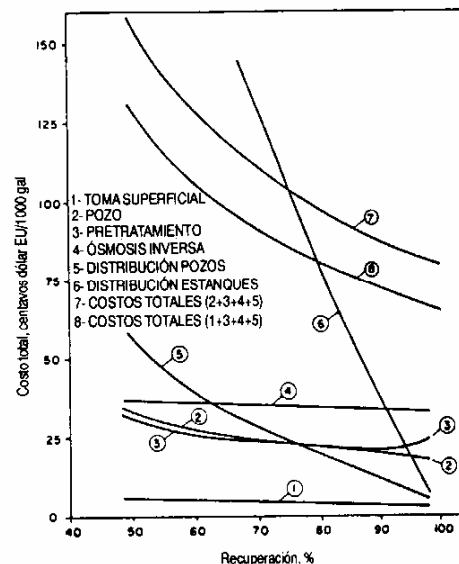


FIG. 17-26 Costos de operación para el tratamiento de aguas salobres o de superficie, con objeto de producir agua potable, con una capacidad de 790 m³/h (5 millones de gal/día). Para convertir centavos por 1000 gal a dólares USA por metro cúbico, multiplíquese por 0.002642. [Besik, "Reverse Osmosis in Treatment of Domestic and Municipal Waters", en Sourirajan (ed.), *Reverse Osmosis and Synthetic Membranes*, National Research Council Canada Publications, Ottawa, 1977, cap. 24.]

Los costos estimados para las plantas de desalinización de aguas salobres con capacidades de 185 000 gal (700 m³) por día y 2 114 000 gal (8000 m³) por día se listan en la tabla 17-20 para una recuperación del producto de 60%. La variación de costos para una planta desalinizadora de agua salobre de 185 000 gal/día aparece en la tabla 17-21. La estimación de costos en función de la recuperación del producto para el tratamiento de aguas salobres o superficiales para producir agua potable, se presenta en la figura 17-25 para el costo de capital, y en la figura 17-26 para el costo de operación.

En general, el costo de la membrana por unidad de área es independiente de la capacidad de la planta; por consiguiente, el costo relativo de la membrana se incrementa al aumentar el tamaño de la planta, en tanto que los costos de capital y operación se reducen. En un futuro próximo, la vida de la membrana podrá ampliarse a 10 años. Esto, unido a una posible disminución del precio, debido a una ampliación del mercado y a los avances técnicos en la mecanización y automatización del reemplazo de la membrana, disminuirá el costo del reemplazo de la membrana.

ULTRAFILTRACIÓN

REFERENCIAS GENERALES. Véase el análisis sobre la filtración con flujo transversal en la subsección "Procesos innovadores de separación sólido-líquido". Blatt, "Principles and Practice of Ultrafiltration," in Meares (ed.), *Membrane Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam and New York, 1976, chap. 3. Porter, "Membrane Filtration," in Schweitzer (ed.), *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, New York, 1979, sec. 2.1. Porter y Nelson, "Ultrafiltration in the Chemical, Food Processing, Pharmaceutical and Medical Industries," in Li (ed.), *Recent Developments in Separation Science*, vol. II, CRC Press, Cleveland, 1972, chap. 10.

Definiciones. Semejante a la ósmosis inversa, la ultrafiltración es un proceso de membrana, impulsado por la presión, para la separación de los componentes de una solución, con base en el tamaño y la forma de la molécula. Bajo una diferencia de presión aplicada a una membrana de ultrafiltración, el disolvente y las especies pequeñas de soluto pasan a través de la membrana y se recogen en el infiltrado, en tanto que las especies más grandes de soluto que quedan en la membrana se recuperan como un concentrado retenido.

La ultrafiltración incluye a los solutos cuyas dimensiones moleculares son 10 o más veces mayores que las del disolvente y que, por lo general, son inferiores a 1/2 μm. Los solutos, o los materiales a separar tienen por lo general, pesos moleculares superiores a 500, como, por ejemplo, las macromoléculas (proteínas, polímeros, almidones, gomas naturales, enzimas, etc.), las dispersiones coloidales (arcillas, pigmentos, minerales, particulares de látex y microorganismos), y las emulsiones (emulsiones de grasa en detergente y aceite en agua). Los solutos de bajo peso molecular se pueden separar al formar complejos con las macromoléculas adecuadas [Michaels, "Ultrafiltration", en Perry (ed.), *Advances in Separation and Purification*, Wiley, New York (1968); y Nguyen, Aptel y Neel, *J. Membr. Sci.*, 6, 71 (1980)]. Por lo general, a consecuencia del alto peso molecular, las presiones osmóticas de los solutos son bajas. Por lo tanto, las presiones de operación en la ultrafiltración varían exclusivamente entre 3.4 × 10⁵ a 68.9 × 10⁵ g/s²·cm (5 a 100 lbf/in²). Con presiones bajas se reducen los requerimientos de energía para bombeo y compresión, y el costo del equipo en proporción considerable, si se compara con la ósmosis inversa. La ultrafiltración se puede utilizar para concentrar, purificar y separar en forma fraccionada los macrosolutos o materiales presentes en el líquido de alimentación.

La eficiencia de rechazo del soluto en ultrafiltración se define del mismo modo que en la ósmosis inversa, ecuación (17-55).

Teoría

Modelo de malla. Al transportar el disolvente a la superficie de la membrana, acarrea soluto que se rechaza en dicha superficie, lo que da por resultado una acumulación de soluto sobre la membrana. Esta acu-

mulación puede llevar a la formación de una capa de gel o membrana secundaria. Por consiguiente, el flujo de disolvente que pasa por la membrana se puede expresar como

$$N_w = (\Delta p - \Delta \pi) / (R_g + R_m) \quad (17-65)$$

donde R_g = resistencia debida a la capa de gel, (g·cm)/(g·mol·s); R_m = resistencia debida a la membrana; el resto de los símbolos son los mismos que los descritos con anterioridad. (Debe observarse que los símbolos utilizados en esta subsección son iguales a los utilizados en la subsección "Ósmosis inversa".) Por lo general, las presiones osmóticas de los macrosolutos y las dispersiones coloidales son bajas. Por consiguiente, $\Delta \pi$ en la ecuación (17-65) se puede despreciar y, en consecuencia, se obtiene:

$$N_w = \Delta p / (R_g + R_m) \quad (17-66)$$

[Porter y Michaels, *Chemtech*, 56 (enero, 1971); y Porter in Shoemaker (ed.), *Am. Inst. Chem. Eng. Symp.*, 73, ser. no. 173, 83 (1977)].

Para la ultrafiltración de una solución diluida del macrosoluto con una membrana microporosa, cuya retención es relativamente alta (diámetro del poro de 1 μm o mayor), R_g puede ser insignificante en comparación con R_m y la ecuación (17-66) se reduce a la ecuación (17-53). Este es el caso en que no existe polarización de la concentración o la capa de gel es móvil, a dilución infinita. En este caso, cuando el soluto se transfiere exclusivamente por conexión con el disolvente, a través de los poros de una membrana lo suficientemente grande como para admitir las moléculas de soluto, el flujo de soluto se puede expresar por

$$N_s = N_w (1 - \phi)(C_{s1}/C_{w1}) \quad (17-67)$$

Polarización de la concentración. Cuando una membrana rechaza al soluto y, en consecuencia, éste se acumula sobre la superficie de la membrana, a altas concentraciones se precipita o forma un gel tixotrópico. La capa de gel se puede considerar como una membrana dinámica secundaria que es hidráulicamente permeable al disolvente. La resistencia debida a la capa de gel, R_g , es, a menudo, mucho mayor que la de la membrana, R_m . Por consiguiente, R_g se convierte en la etapa de control y el flujo obtenido se vuelve independiente de la permeabilidad de la membrana. La capa de gel incrementará su espesor o se compactará, lo que produce un aumento de la resistencia R_g al transporte del disolvente y una reducción del flujo de disolvente. R_g se incrementa hasta que el transporte total de soluto en la superficie de la membrana debido a que la transferencia de conexión por el flujo de disolvente es igual a la retrodifusión del soluto hacia la solución masiva, es decir, se aleja de la membrana por el gradiente de concentración polarizada. Un mayor incremento de la caída de presión a través de la membrana aumentará el grosor de la capa de gel, en una cantidad igual a la necesaria para mantener sin cambio el flujo de disolvente a través de la membrana, con la caída de presión. El flujo de régimen permanente se puede expresar por medio de la ecuación (17-68):

$$N_w \left(\frac{C_1}{C_w} - \frac{C_{12}}{C_{w2}} \right) + D_s \frac{dC_1}{dy} = 0 \quad (17-68)$$

donde C_w = concentración de disolvente en la solución, (g·mol)/cm³; C_{w2} = C_w en el lado aguas abajo y y = distancia normal a la capa de gel, cm. La ecuación (17-68) se puede aproximar como sigue:

$$Q_w(C_1 - C_{12}) + D_s(dC_1/dy) = 0 \quad (17-69)$$

donde Q_w = flujo volumétrico de disolvente a través de la membrana, cm/s. La integración de la ecuación (17-69) da por resultado la ecuación (17-70) [Rautenbach y Rauch, *Int. Chem. Eng.*, 18, 417 (1978)].

$$Q_w = \frac{D_s}{\delta} \ln \left(\frac{C_{1g} - C_{12}}{C_{11} - C_{12}} \right) = K \ln \left(\frac{C_{1g} - C_{12}}{C_{11} - C_{12}} \right) \quad (17-70)$$

donde δ = espesor de la capa límite sobre la capa de gel, cm; C_{1g} = concentración del gel de soluto (g·mol)/cm³ y K = coeficiente de transferencia de masa, cm/s. Por lo general, la concentración del soluto en el ultrafiltrado C_{12} es muy pequeña o casi cero, especialmente en comparación con C_{1g} y C_{11} . Por consiguiente, la ecuación (17-70) da por resultado la ecuación (17-71) [Porter, 1977, *loc. cit.*; Porter, 1979, *loc.*

cit.; Porter y Michael, *Dev.*, 11, 234 (1972).

Debe observarse que expresarse en porcenta tante.

Se ha demostrado 71) para muchos sol (Porter, 1972, *loc. cit.* 1975, *loc. cit.*). La g centración del gel, C te disminuye hasta c talmente a partir de l de C_{1g} depende básic las propiedades quí independiente de la nes de flujo del fluj la membrana. En la concentración del g damente 25% (en p del gel para las disp peso), en un interv forma razonable, co tinas forman geles tanto que las dispen con 65 a 75% de sól y Porter, 1979, *loc.*

El coeficiente d transferencia de m membrana. Esta tr adiciones de flujo d laminar, con una c

TABLA 17-22 1

Albumina humana

γ-Globulina (suero to Colágeno (gelatina),

Plasma de sangre hu Suero de bovino

Albúmina de huevo

Proteína de leche des Polietilén glicol (Car Dextrán 20 Dextrán 40 Dextrán 70

Dextrán 110 Tritón X-100 (isooct Efluentes secundario Emulsión de aceite d Látex del polímero d

Iniciador de electrod

Referencias:

1. Porter, *Ind. E.*
2. Porter y Mich
3. Porter y Mich
4. Goldsmith, *h*
5. Grieves *et al.*
6. Matz y Meitl

a de gel o membrana
ente que pasa por la

) (17-65)

(cm)/(g·mol⁻¹·s); R_w =
símbolos son los mis-
servarse que los sím-
a los utilizados en la
las presiones osmóti-
idales son bajas. Por
despreciar y, en con-

(17-66)

y Porter in Shoema-
i, 173, 83 (1977)].
del macrosoluto con
lativamente alta (diá-
significante en com-
la ecuación (17-53).
la concentración o la
aso, cuando el soluto
el disolvente, a través
de grande como para
se puede expresar por

(17-67)

ma membrana recha-
sobre la superficie de
a o forma un gel tix-
una membrana diná-
ble al disolvente. La
do, mucho mayor que
vierte en la etapa de
e de la permeabilidad
espesor o se compac-
a R_g al transporte del
ste. R_g se incrementa
ficie de la membrana
flujo de disolvente es
in masiva, es decir, se
ración polarizada. Un
s de la membrana au-
ad igual a la necesaria
través de la membra-
permanente se puede

0 (17-68)

olución, (g·mol⁻¹·cm⁻³;
ormal a la capa de gel,
no sigue:

0 (17-69)

ivés de la membrana,
por resultado la ecua-
ng., 18, 417 (1978)].

$\frac{C_1 - C_2}{C_1 - C_2}$ (17-70)

pa de gel, cm; C_{sg} =
coeficiente de trans-
stración del soluto en
pecialmente en com-
ación (17-70) da por
cit.; Porter, 1979, loc.

cit.; Porter y Michaels, loc. cit.; y Porter, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 11, 234 (1972)].

$$Q_w = K \ln (C_{sg}/C_1) \quad (17-71)$$

Debe observarse que las concentraciones de soluto también se pueden expresar en porcentaje en peso, para la capa de gel con densidad constante.

Se ha demostrado experimentalmente la validez de la ecuación (17-71) para muchos solutos macromoleculares y dispersiones coloidales (Porter, 1972, loc. cit.; Blatt, 1976, loc. cit.; y Hwang y Kammermeyer, 1975, loc. cit.). La gráfica de Q_w contra el ln de C_{sg} es lineal. La concentración del gel, C_{sg} es la concentración a la que el flujo de disolvente disminuye hasta cero que, por lo general, se determina experimentalmente a partir de la gráfica lineal de Q_w contra el ln de C_{sg} . El valor de C_{sg} depende básicamente, de las características del soluto, es decir, las propiedades químicas y morfológicas del soluto y es virtualmente independiente de la concentración de la solución masiva, las condiciones de flujo del fluido, la presión de operación y las características de la membrana. En la tabla 17-22 aparecen algunos valores de C_{sg} . La concentración del gel para los solutos macromoleculares es aproximadamente 25% (en peso), en un intervalo de 5 a 50%. La concentración del gel para las dispersiones coloidales es aproximadamente 65% (en peso), en un intervalo de 50 a 75%. Estos resultados concuerdan, en forma razonable, con los que muestran que muchas soluciones de proteínas forman geles con aproximadamente 25% en peso de sólidos, en tanto que las dispersiones coloidales se encuentran más compactadas, con 65 a 75% de sólidos (Porter, 1977, loc. cit.; Porter, 1972, loc. cit.; y Porter, 1979, loc. cit.).

El coeficiente de transferencia de masa K es una medición de la transferencia de masa del soluto, que se aleja de la superficie de la membrana. Esta transferencia se controla principalmente por las condiciones de flujo del fluido y la temperatura de operación. Para flujo laminar, con una corriente de alimentación que fluye sobre la superfi-

cie de la membrana (flujo transversal), el valor de K está dado por Porter, 1972, loc. cit., es como sigue:

$$K = 0.816 \left(\frac{\dot{\gamma}}{L} D_1^2 \right)^{0.33} \quad (17-72)$$

donde $\dot{\gamma}$ = la velocidad de corte del fluido, en la superficie de la membrana, 1/s; $\dot{\gamma} = 8U_b/d$ para tubos circulares, con diámetro d , cm; $\dot{\gamma} = 6U_b/b$ para canales rectangulares, con una altura del canal b , cm; U_b = velocidad masiva del fluido, cm/s; y L = longitud del tubo o canal, cm. Para flujo turbulento con una corriente de alimentación, con flujo transversal, Porter, 1972, loc. cit., ha demostrado que el valor de K es como sigue:

$$K = 0.023 (U_b^0.8 D_1^{0.67} / d_h^0.5 \nu^{0.47}) \quad (17-73)$$

donde d_h representa el diámetro hidráulico equivalente ($d_h = 2b$, para canales rectangulares planos), cm; y ν = viscosidad cinemática, cm²/s. La difusividad del soluto se puede calcular a partir de la relación de Einstein-Stokes

$$D_1 = kT/6\pi\eta r_s \quad (17-74)$$

donde k = constante de Boltzmann = 1.380×10^{-16} (g·cm²)/s²·K; T = temperatura absoluta, K; η = viscosidad del fluido, g/(s·cm) o P y r_s = radio de la partícula de soluto, cm. Un método para estimar los coeficientes de difusión de los solutos con alto peso molecular fue informado por Fedors [Am. Inst. Chem. Eng. J., 25, 883 (1979)].

Porter (1972, loc. cit.) comparó el flujo experimental de ultrafiltración con el teórico, calculado a partir de la ecuación (17-72) o (17-73), tanto para soluciones macromoleculares como para dispersiones coloidales y descubrió que, para las primeras, los flujos teóricos y experimentales concuerdan en 15 a 30% con flujo laminar o turbulento. Sin embargo, para las dispersiones coloidales, el flujo experimental es mucho mayor que el teórico, en un factor de 20 a 30 para el flujo laminar y 8 a 10 para el turbulento.

TABLA 17-22 Valores experimentales de las concentraciones de geles

Soluto	Difusividad, D_1 , cm ² /s	Membrana	Altura del canal, mil	Concentración del gel, C_{sg} , % en peso	Ref.
Albumina humana	6×10^{-7}	Amicon PM 30	10	45	1
	6×10^{-7}	Amicon PM 30	30	28	1
	6×10^{-7}	Amicon XM530	15	45	1
γ -Globulina (suero total de bovino)	4×10^{-7}	Amicon PM 10	15	30	1
Colágeno (gelatina), a 70°C	0.7×10^{-7}	Amicon PM 30	30	19	1, 2
Plasma de sangre humana		Amicon UM30	8	59	2
Suero de bovino		Amicon PM 30	10	20	2
		Amicon PM 30	11	21	2
Albumina de huevo		Amicon PM 30	30	39	3
		Eastman CA		39	3
Proteína de leche descremada		Amicon PM 30	30	50	3
Polietilén glicol (Carbowax 20 M)	5×10^{-7}	Abcor HFA 300	...	7.5	1, 4
Dextrán 20		Abcor HFA 200, con celda agitada	...	15	4
Dextrán 40		Abcor HFA 200, con celda agitada	...	21	4
Dextrán 70		Abcor HFA 200, con celda agitada	...	26	4
Dextrán 110		Abcor HFA 200, con celda agitada	...	34	4
Tritón X-100 (isooctilfenoxi-poliétoxi-etanol MW 628)	$\sim 8 \times 10^{-7}$	Amicon	30	5.2	5
Efluentes secundarios, producto del tratamiento de las aguas negras municipales		IDE tubular	...	11	6
Emulsión de aceite de corte		IDE tubular	...	50	6
Látex del polímero de estireno-butadieno		Amicon XM 50	15	75	1
Iniciador de electrodeposición		Amicon PM 30	...	-65	1

Referencias:

1. Porter, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 11, 234 (1972).
2. Porter y Michaels, *Chem. Technol.*, 440 (julio 1971).
3. Porter y Michaels, *Chem. Technol.*, 248 (abril 1971).
4. Goldsmith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10, 113 (1971).
5. Grieves *et al.*, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 19, 766 (1973).
6. Matz y Meitlis, *Desalination*, 24, 281 (1978).

Debe observarse que la polarización de la concentración en las fibras huecas puede desprejarse, debido a la pequeña velocidad de flujo del filtrado (Rautenbach y Rauch, *loc. cit.*). La permeabilidad de la membrana controla, básicamente, el flujo de disolvente a través de las fibras huecas. El flujo se calcula mediante la ecuación (17-66) con $R_g = 0$, o la ecuación (17-53).

Control de la polarización Como se describió anteriormente, la polarización de la concentración es una consecuencia desfavorable de la ultrafiltración. Para llevar al máximo el flujo de ultrafiltración es necesario reducir al mínimo el espesor de la capa polarizada. Se puede utilizar el flujo transversal, es decir, el flujo de la corriente de alimentación sobre la superficie de la membrana, para barrer parte de la capa polarizada.

En flujo laminar, la ecuación (17-72) demuestra que el coeficiente de transferencia de masa mejora con la velocidad de corte del fluido; es decir, se incrementa con la velocidad del fluido y disminuye con el diámetro hidráulico en una potencia de 0.33. Por consiguiente, los flujos de ultrafiltración se pueden mejorar al incrementar la velocidad de corte del fluido, para disminuir el espesor de la capa límite δ en la superficie de la membrana y promover el transporte de masa de soluto lejos de la superficie de la membrana. Este principio se ha utilizado en la ultrafiltración laminar con canal delgado para controlar la polarización de la concentración [Porter, 1972, *loc. cit.*; y Blatt, Dravid, Michaels y Nelson, en Flinn (ed.), *Membrane Science and Technology*, p. 47, Plenum Press, New York, 1970]. En la ultrafiltración con canal delgado, la corriente de alimentación fluye a través de un canal estrecho, 0.025 a 0.076 cm (10 a 30 mil), a alta velocidad, 152 a 762 cm/s (5 a 25 ft/s). Por lo general, esto da por resultado un flujo de ultrafiltración 2 a 10 veces mayor que el obtenido con los dispositivos convencionales.

Para flujo turbulento, en la ecuación (17-73) se indica que el coeficiente de transferencia de masa se incrementa con la velocidad del fluido en una potencia de 0.8 y disminuye con respecto al diámetro hidráulico, en una potencia de 0.2. La velocidad aumenta el coeficiente de transferencia de masa en forma más pronunciada con el flujo turbulento, en comparación con el laminar. En consecuencia, se ha utilizado el flujo turbulento en la ultrafiltración tubular para controlar la polarización de la concentración y mejorar el coeficiente de transferencia de masa [Goldsmith, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10, 113 (1971)]. En contraste con el flujo laminar, el coeficiente de transferencia de masa para flujo turbulento no depende de la longitud del tubo o canal. En flujo turbulento tanto los perfiles de velocidad como de concentración se establecen rápidamente en la sección de entrada del tubo.

La promoción de turbulencia en los canales de flujo laminar, para incrementar el coeficiente de transferencia de masa, lo investigaron Shen y Probst [Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18, 547 (1979)], mediante el empleo de promotores de turbulencia del tipo de tiras sueltas. Dependiendo de la razón de la altura del canal respecto al claro del interpromotor, se puede obtener un incremento de un factor de 3 en el coeficiente de transferencia de masa al utilizar promotores de turbulencia. También se han utilizado otros tipos de dispositivos para promover la turbulencia y mejorar el coeficiente de transferencia de masa, como, por ejemplo, los mezcladores estáticos. Para el módulo tubular, con un mezclador de Kenics se puede mejorar la transferencia de masa en un factor de 2.7, en comparación con la calculada a partir de la ecuación (17-72) [Pitera y Middleman, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 12, 52 (1973); y Rautenbach y Rauch, *loc. cit.*].

La mayor parte de las técnicas antes descritas para el control de la polarización —flujo laminar en canales delgados, flujo turbulento tubular y dispositivos promotores de turbulencia— incluyen una velocidad mayor o un canal más estrecho para incrementar la velocidad de corte del fluido. Debe observarse que una velocidad alta de corte puede inducir la desnaturación de los componentes inestables [Charm y Lai, *Biotechnol. Bioeng.*, 13, 185 (1971); y Blatt, *loc. cit.*]. Además, un incremento en el coeficiente de transferencia de masa, con el consecuente decremento en el espesor de la capa de gel permite un transporte más fácil de las especies retenidas en forma secundaria (Blatt, *loc. cit.*). Aparte de las técnicas de control antes mencionadas, el flujo pulsatorio

y el lavado mecánico para mantener la membrana limpia [Charm y Matteo, *Methods in Enzymology*, vol. 22, p. 476, Academic, New York, 1971.] también se pueden utilizar para reducir la polarización de la concentración.

Diseño

Las membranas Las membranas para la ultrafiltración se pueden clasificar en dos tipos: las anisotrópicas (asimétricas) y las amorfas (homogéneas), de las cuales las primeras son las más utilizadas. Para un análisis más extenso sobre este tema, véase la subsección "Ósmosis inversa". En general, las membranas para ultrafiltración tienen estructuras más abiertas que las utilizadas en los procesos de ósmosis inversa.

Las membranas anisotrópicas permiten flujos más elevados por su reducido espesor y resistencia mejorada al taponamiento en comparación con las membranas homogéneas. Las membranas anisotrópicas se forman a menudo sobre estructuras duras con apoyos porosos y una porosidad extremadamente elevada, como, por ejemplo, polietileno de tejido grueso, para proporcionar una resistencia mecánica alta y mayor durabilidad. La mayor parte de las membranas anisotrópicas para las aplicaciones industriales de ultrafiltración están hechas de un material a base de acetato de celulosa. Recientemente, la fabricación de membranas anisotrópicas se ha ampliado a otros polímeros más resistentes a las bases, ácidos y disolventes, así como a las altas temperaturas. En la tabla 17-23 se muestran algunos materiales que actualmente se emplean en la industria y los que están en desarrollo. Se dispone de una lista de algunas membranas de uso comercial (Porter y Nelson, *loc. cit.*).

Las membranas anisotrópicas con fibras huecas también se han fabricado con una parte tersa, en el interior o el exterior de la fibra [Porter, *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, núm. 3, 125 (1972a)]. Como indica la ecuación (17-72), el coeficiente de transferencia de masa se incrementa con la velocidad del fluido y disminuye con el diámetro de la cavidad de la fibra. Por consiguiente, conviene pasar la corriente de alimentación a través de la cavidad de la fibra, con la parte lisa en el interior, para un mejor control de la polarización. De hecho, como se mencionó antes, la polarización de la concentración dentro de la fibra hueca se puede desprejarse debido al flujo reducido. Las fibras huecas con un diámetro interno característico de aproximadamente 450 μ m tienen una resistencia al rompimiento de 68.9×10^3 g/(s²·cm) (100 lb/in²) (Porter, 1977, *loc. cit.*).

Para utilizarse en forma repetida, las membranas de ultrafiltración se lavan por lo general con soluciones diluidas de detergente, para eliminar los solutos adsorbidos. Con frecuencia, las membranas tratadas con detergentes dan por resultado un incremento del flujo y una disminución en la retención, fenómenos que se deben básicamente al abultamiento de las membranas, producido por los solutos del detergente [Swaminathan, Chaudhuri y Sirkar, *J. Colloid Interface Sci.*, 76, 573 (1980)].

Módulos de membrana Los módulos de membrana incluyen los tipos tubular, placas y marcos, espiral enrollada, fibra hueca, canal delgado y hoja paralela. Los primeros cuatro módulos se describieron en "Ósmosis inversa". Por lo general, en el módulo de ultrafiltración con fibra hueca la corriente de alimentación fluye a través de la cavidad de la fibra.



FIG. 17-27 Diagrama de delgado.



FIG. 17-28 Equipodeu (mayo-junio 1977).]

El módulo de canal del fluido, en términos 1972, *loc. cit.*; y Blatt, describió anteriormente riente de alimentación: 0.076 cm, a alta velocidad los tubulares y de marc 27 se muestra un módu

El módulo de hoja p membrana están unida un material poroso tipo unen en paralelo al mis nera que el ultrafiltrado tación se pasa, en form lelo hacia los sobres de cubierta de fibra de vid chos reemplazables. E principales característi

TABLA

TABLA 17-23 Materiales de las membranas*

Tipo de material	Intervalo de pH	Temperatura máxima a pH7	Resistencia al cloro	Resistencia al disolvente
Acetato de celulosa	4.5-9	55°C	Buena	Mala
Poliamida	3-12	80°C	Mala	Buena
Polisulfona	0-14	80°C	Buena	Buena
Poliacrilonitrilo	2-12	60°C	Buena	Mala
Polifurán	2-12	90°C	Mala	Buena

* Bailey, *Filtr. Sep.*, 213 (mayo-junio 1977).

* Bailey,

membrana limpia [Charm y p. 476, Academic, New reducir la polarización de

ultrafiltración se pueden fónicas) y las amorfas (ho- las utilizadas. Para un aná- sección "Ósmosis inver- ración tienen estructuras as de ósmosis inversa. ujos más elevados por su ponamiento en compa- membranas anisotrópicas on apoyos porosos y una por ejemplo, polietilenoistencia mecánica alta y embranas anisotrópicas acción están hechas de un mtenido, la fabricación a otros polímeros más re- f como a las altas tempe- os materiales que actual- están en desarrollo. Se e uso comercial (Porter y

nuecas también se han fa- exterior de la fibra [Por- 1972a].]. Como indica la cia de masa se incremen- el diámetro de la cavidad la corriente de alimenta- parte lisa en el interior, echo, como se mencionó ntro de la fibra hueca se Las fibras huecas con un lamente 450 m tienen una 1^2 cm) (100 lbf/in ^{2}) (Por-

embranas de ultrafiltración as de detergente, para eli- , las membranas tratadas nto del flujo y una dismi- ben básicamente al abul- os solutos del detergente id *Interface Sci.*, 76, 573

membrana incluyen los la, fibra hueca, canal del- dulos se describieron en ulo de ultrafiltración con a través de la cavidad de

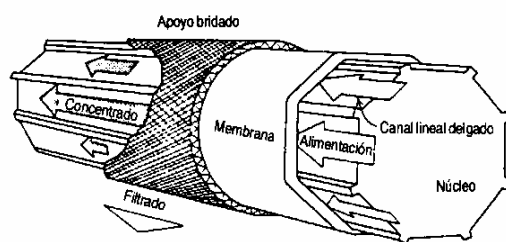


FIG. 17-27 Diagrama esquemático de un equipo tubular Romicon con canal delgado.

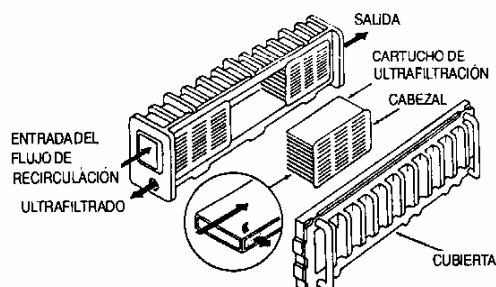


FIG. 17-28 Equipo de ultrafiltración tipo hoja paralela. [Bailey, *Filtr. Sep.*, 213 (mayo-junio 1977).]

El módulo de canal delgado se desarrolló para un manejo eficiente del fluido, en términos de flujo por unidad de caballo de fuerza (Porter, 1972, *loc. cit.*; y Blatt, Dravid, Michaels y Nelson, *loc. cit.*). Como se describió anteriormente, en la ultrafiltración con canal delgado la corriente de alimentación fluye a través de un canal estrecho, 0.025 a 0.076 cm, a alta velocidad, 152 a 762 cm/s. Se han utilizado los módulos tubulares y de marcos y placas con canal delgado. En la figura 17-27 se muestra un módulo tubular con canal delgado tipo Romicon.

El módulo de hoja paralela aparece en la figura 17-28. Dos hojas de membrana están unidas por tres lados y el sobre formado se apoya en un material poroso tipo cartón. Varios sobres u hojas de membranas se unen en paralelo al mismo cabezal para formar un cartucho, de tal manera que el ultrafiltrado fluya hacia el cabezal. La corriente de alimentación se pasa, en forma longitudinal, a través del cartucho y en paralelo hacia los sobres de membrana. Por lo general, el módulo tiene una cubierta de fibra de vidrio reforzada en la que se acomodan tres cartuchos reemplazables. En la tabla 17-24 aparece una comparación de las principales características de los módulos.

Para un módulo tubular, la caída de presión para el bombeo de la corriente de alimentación a través del módulo se puede expresar por medio de la ecuación (17-75).

$$\Delta p = \left(K_H + 4f \frac{L}{d} \right) \left(\frac{\rho U_b}{2} \right)^2 \quad (17-75)$$

donde K_H = coeficiente hidráulico de pérdida por fricción para los dos cabezales del módulo, y f = factor de fricción de Fanning. La caída de presión para los canales en paralelo de relativamente poca longitud, como, por ejemplo, en los módulos de placas y marcos, tipo hoja y de espiral enrollada, se pueden calcular con base en la ecuación (17-76) (Blatt, 1976, *loc. cit.*).

$$\Delta p = 1.8(\eta L q / n W h^3) = 1.8(\eta L U_b / h^2) \quad (17-76)$$

donde q = velocidad de bombeo o circulación, cm ^{3} /s; W = ancho del canal, cm; η = viscosidad de la solución, g/(s·cm) o P y n = número de canales paralelos ($n = 1$ para un solo canal en espiral). El consumo de potencia de bombeo se obtiene a partir del producto $q \Delta p$. Matz y Meitlis [*Desalination*, 24, 281 (1978)] obtuvieron 21 kWh/m ^{3} de alimentación tratada para un sistema intermitente de ultrafiltración tubular, y 9.7 para un sistema tubular continuo (en la modalidad de operación de alimentación y purga).

Los análisis matemáticos del diseño del módulo con respecto a la pérdida de presión en fibras huecas, mezclado completo y flujo tapón, fueron realizados por Hwang y Kammermeyer (1975, *loc. cit.*), y se pueden utilizar para calcular la concentración del infiltrado y el área de membrana requerida para la recuperación de una fracción dada y otros parámetros de operación.

Modalidades de operación Para controlar la polarización de la concentración y mantener una operación eficiente, la corriente de alimentación debe pasar sobre la superficie de la membrana a alta velocidad. Para la mayor parte de los módulos de membrana, esto significa que la velocidad de flujo de la corriente de alimentación es mucho mayor que la velocidad de ultrafiltración, que se infiltra a través de la membrana. La diferencia de concentraciones entre la entrada y salida del módulo de membrana para un solo paso de la corriente de alimentación es por lo general pequeña. Por consiguiente, la corriente de alimentación tiene que recircularse en forma continua a través del módulo de membrana.

Con objeto de lograr este requerimiento de recirculación, existen tres modalidades de operación en la ultrafiltración: 1) operación intermitente, 2) operación continua en una sola etapa u operación de alimentación y purga y 3) operación continua con etapas múltiples [Bailey, *Filtr. Sep.*, 213 (mayo-junio 1977)]. En la figura 17-29a se muestra en forma esquemática la operación intermitente. La solución de alimentación se bombea continuamente de un tanque de retención a través de una unidad de ultrafiltración de membrana, y después se devuelve al tanque de retención. A medida que se elimina el disolvente, por filtración a través de la membrana, el nivel de solución de alimentación en el tanque de retención desciende y se incrementa la concentración de la solución.

En una operación continua de una sola etapa u operación de alimentación y purga, la corriente de alimentación se bombea de un tanque de retención hacia el circuito de una gran corriente de recirculación, en el

TABLA 17-24 Comparación de las características de los principales equipos*

branas*									Consumo de potencia, basado en el área de la membrana
Resistencia al cloro	Resistencia al disolvente	Tipo de equipo	Sencillez de la trayectoria de flujo	Resistencia al daño mecánico	Falta de susceptibilidad al taponamiento	Retención de volumen	Facilidad de limpieza mecánica	Facilidad de aislamiento de pequeño volumen	
Buena	Mala	Tubular	Buena	Buena	Buena	Mala	Buena	Buena	Mala
Mala	Buena	Placas y marcos	Mala	Buena	Mala	Buena	Regular	Buena	Buena
Buena	Buena	Tipo cuchilla	Regular	Mala	Mala	Buena	Mala	Mala	Regular
Buena	Mala	De espiral enrollada	Regular	Mala	Mala	Buena	Mala	Mala	Buena
Mala	Buena	De fibra hueca	Regular	Buena	Mala	Buena	Mala	Mala	Buena

*Bailey, *Filtr. Sep.*, 213 (mayo-junio 1977).

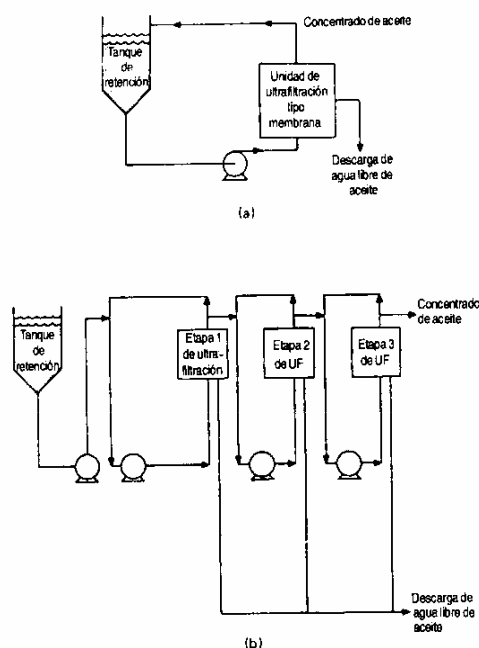


FIG. 17-29 Operaciones intermitente y continua de ultrafiltración. a) Ultrafiltración intermitente. b) Ultrafiltración continua. [Bailey, *Filtr. Sep.*, 213 (mayo-junio 1977).]

que se utiliza una bomba de gran potencia para bombear la corriente en forma continua a través de la unidad de membrana. El producto concentrado se purga de este circuito en forma lenta y continua. Las velocidades de flujo de las corrientes de alimentación y purga se mantienen iguales. En la figura 17-29b se muestra, en forma esquemática, la operación continua con etapas múltiples, en la que se utilizan dos o más etapas de alimentación y purga. Cada etapa opera a una concentración constante, la cual se incrementa desde la primera etapa hasta la última. La concentración de la última etapa es la del producto concentrado. Se necesita una bomba de alimentación para bombear la corriente de alimentación de un tanque de retención a la primera etapa. Las etapas subsiguientes se alimentan de las etapas precedentes mediante pequeñas diferencias de presión.

Aplicaciones Los tipos de aplicaciones de la ultrafiltración se pueden clasificar en: 1) concentración, 2) separación de microsolutos, y 3) fraccionamiento de macrosolutos (Blatt, *loc. cit.*). Probablemente,

la concentración es la aplicación principal. La mayor parte de las aplicaciones industriales pertenecen a esta categoría. Como se mencionó con anterioridad, la separación de microsolutos se puede lograr mediante el empleo de un agente de unión o la formación de un complejo con una macromolécula. Un ejemplo es la separación del calcio libre y el unido a la proteína. La separación de microsolutos, como la eliminación y el intercambio de sal, se puede realizar por ultrafiltración o su combinación con la diálisis. El fraccionamiento de los macrosolutos se puede efectuar mediante el empleo de membranas con varios valores de corte de peso molecular o un sistema en tándem, en el que la salida de una celda se lleva a otra, que tiene una membrana con un valor de corte progresivamente menor del peso molecular y así en forma sucesiva.

Las aplicaciones industriales actuales a gran escala (Bailey, *loc. cit.*) incluyen las siguientes: 1) Pinturas electroforéticas: una de las aplicaciones comerciales más populares de la ultrafiltración es la recuperación de las pinturas electroforéticas [Michaels, *Chemtec*, 36 (enero, 1981); y anónimo, *Chem. Eng.*, 87, 57 (1980)]. La ultrafiltración se utiliza para procesar la pintura mediante la retención de las resinas de los polímeros y los sólidos del pigmento, en tanto se permite que las sales inorgánicas, el agua y el disolvente se infiltren a través de la membrana. Las especies retenidas se devuelven al tanque de electropintura. Después se utiliza el filtrado para lavar los componentes recientemente pintados que salen del baño de pintura y recuperar el exceso de pintura. 2) La extracción de la proteína en las industrias alimentarias y de productos lácteos: las grandes moléculas de proteína de los sueros del queso y la caseína, o la leche descremada, se concentran por ultrafiltración (Michaels, 1981, *loc. cit.*). 3) Las aguas de desperdicio que contienen almidones y enzimas: las aguas de desperdicio de algunos procesos alimentarios como, por ejemplo, el manejo de la papa, contienen concentraciones diluidas de almidones y algunos efluentes de la industria cervecera contienen enzimas, etc. La ultrafiltración se ha utilizado para recuperar los almidones y las enzimas, y producir efluentes aceptables para su descarga. 4) El agua de clasificación por tamaño en la industria textil: con frecuencia, los materiales de clasificación por tamaño como, por ejemplo, los almidones y polímeros solubles en agua (alcohol polivinílico), se utilizan para facilitar los procesos de tejido. El material tejido se lava posteriormente para eliminar el tamaño, lo que da por resultado una solución diluida del material que se clasifica por tamaño. La ultrafiltración se puede emplear para recuperar este material y reutilizarlo, y para producir un filtrado acuoso de buena calidad para su descarga o reutilización. 5) La concentración de látex: la concentración de soluciones diluidas de látex obtenidas en el lavado, durante la fabricación y las aplicaciones de varios hules sintéticos, contenedores y recipientes para reactores, etc., se realiza satisfactoriamente por ultrafiltración. 6) Emulsiones de agua y aceite: algunas emulsiones de agua y aceite se utilizan para operaciones repetidas de revenido y formación de metales, de las que los componentes pasan a un lavado con agua. En este caso se emplea la ultrafiltración [Chem. Eng., 87, 57 (1980)] en forma similar a la aplicación de la pintura electroforética descrita con anterioridad. 7) Emulsiones producto del desperdicio del maquinado y la laminación del metal: la

TABLA 17-26 Cos

Suposiciones

1. Costo instalado del si
2. Costo del reemplazo
3. Período de reemplazo
4. Costo de potencia
5. Período lineal de dep

Costo de instalación (amc de filtrado)

Reemplazo de la membrana filtrado

Potencia por 1000 gal de filtrado

Costo total de operación, *

*Klinkowski, Chem. E

ultrafiltración se pueden del maquinado y l 2 a 10% hasta 25 a 50% quemar el aceite y de del blanqueado de la l contienen grasas de l pueden deshidratar p con la centrifugación. sulfonatos de alto pe papel se pueden separ alcalina de partes met

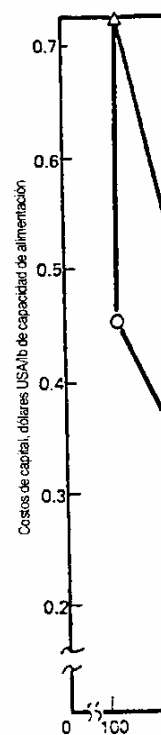


FIG. 17-30 Costos de convertir dólares EU a 2.205; para convertir 10 por 18.900. [Klinkowski]

TABLA 17-25 Aplicabilidad de las diferentes configuraciones de equipos para utilizarse en la ultrafiltración *

Aplicación industrial	Equipo tubular	Equipo de placas y marcos	Equipo de canal delgado	Equipo tipo cuchilla	Equipo de espiral enrollada	Equipo de fibra hueca
Pinturas por electrodeposición	+	-	-	-	-	-
Extracción de proteína en las industrias alimentarias y de productos lácteos	+	+	+	+	-	-
Aguas de desperdicio que contienen almidones y enzimas	±	+	+	+	-	-
Aguas de clasificación por tamaño en la industria	-	+	+	+	±	-
Concentración de látex	+	-	-	-	-	-
Emulsiones de agua y aceite	+	±	±	-	-	-
Emulsiones del desperdicio del maquinado y laminación de metales	+	-	-	-	-	-
Efluente del blanqueado de la lana	+	-	-	-	-	-
Efluente de un molino de pulpa	+	±	±	±	-	-
Limpieza alcalina de las partes metálicas grasosas o sucias	+	-	-	-	-	-

* Ouchiya y Tanaka, *Int. Chem. Eng.*, 17 425 (1977); Bailey, *Filtr. Sep.*, 213 (mayo-junio 1977). + = aplicable; ± = aplicabilidad limitada; - = no aplicable.

mayor parte de las aplicaciones. Como se mencionó, se puede lograr recuperación de un complejo ración del calcio libre o de los macrosolutos, como la eliminación de la ultrafiltración o su uso de los macrosolutos raras con varios valores en tándem, en el que la membrana con un molecular y así en for-

scala (Bailey, loc. cit.) cas: una de las aplicaciones es la recuperación de la ultrafiltración sección de las resinas de no se permite que las filtren a través de la al tanque de electrolos componentes reu y recuperar el exina en las industrias moléculas de proteína cremada, se concentran. 3) Las aguas de desaguas de desperdicio nplio, el manejo de la almidones y algunos imas, etc. La ultrafiltración y las enzimas, y El agua de clasificacía, los materiales de almidones y polímezizan para facilitar los teriormente para elución diluida del maón se puede emplear, producir un filtrado lización. 5) La cones diluidas de látex las aplicaciones de para reactores, etc., Emulsiones de agua lizan para operacio, de las que los como se emplea la ultrafiltración. 7) Emulsiones nación del metal: la

Tabla 17-26

po de	Equipo de
enrollada	fibra hueca
-	-
-	-
-	-
-	-
-	-
-	-
-	-
-	-
-	-
-	-

-- no aplicable.

Costos estimados de la ultrafiltración*

Suposiciones	
1. Costo instalado del sistema de membranas	\$70/ft ²
2. Costo del reemplazo de la membrana	\$10/ft ²
3. Período de reemplazo de la membrana	1 año
4. Costo de potencia	\$0.02/kWh
5. Período lineal de depreciación	5 años
Costo de instalación (amortización), por 1000 gal. de filtrado	\$38.4/flujo, en gal/(ft ² ·día)
Reemplazo de la membrana por 1000 gal de filtrado	\$27.4/flujo, en gal/(ft ² ·día)
Potencia por 1000 gal de filtrado	\$12.2/flujo, en gal/(ft ² ·día)
Costo total de operación, por 1000 gal de filtrado	\$78/flujo, en gal/(ft ² ·día)

* Klinkowski, *Chem. Eng.*, 85, 164 (1978).

ultrafiltración se puede utilizar para concentrar los aceites emulsificados del maquinado y la laminación del metal desde un nivel inicial de 2 a 10% hasta 25 a 50%. La emulsión concentrada puede desecharse al quemar el aceite y descargar el agua filtrada al drenaje. 8) Efluentes del blanqueado de la lana: los efluentes del blanqueado de la lana, que contienen grasas del tipo lanolina emulsificadas con detergentes, se pueden deshidratar por ultrafiltración, que con frecuencia se combina con la centrifugación. 9) Efluentes de las fábricas de papel: los lignosulfonatos de alto peso molecular en los efluentes de las fábricas de papel se pueden separar y concentrar por ultrafiltración. 10) Limpieza alcalina de partes metálicas sucias o engrasadas: los baños de solución

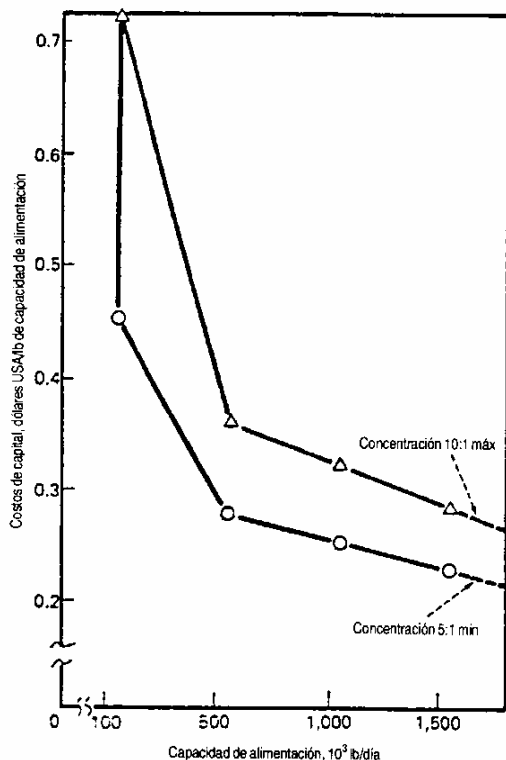


FIG. 17-30 Costos de capital para la recuperación de la proteína del suero. Para convertir dólares EU por libra en dólares USA por kilogramo, multiplíquese por 2.205; para convertir 1000 libras por día en kilogramos por hora, multiplíquese por 18.900. [Klinkowski, *Chem. Eng.*, 85, 164 (1978).]

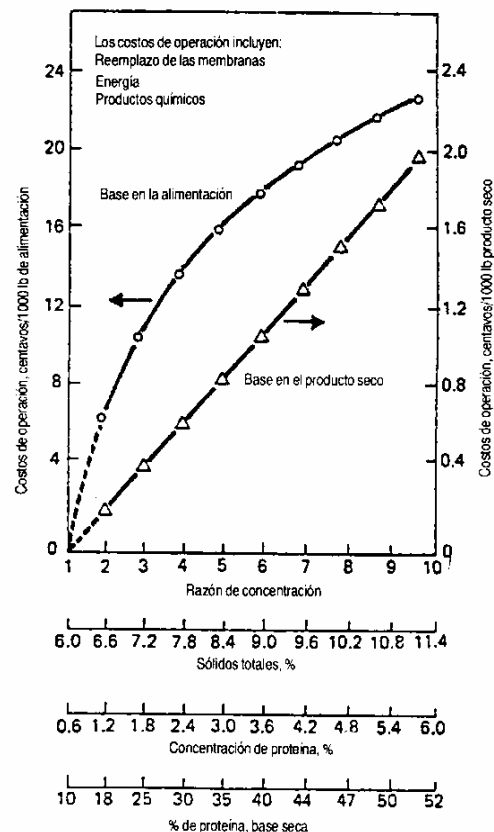


FIG. 17-31 Costos de operación para la recuperación de la proteína del suero. Para convertir dólares USA por 1000 libras en dólares USA por kilogramo, multiplíquese por 2.205×10^{-3} . [Klinkowski, *Chem. Eng.*, 85, 164 (1978)]

nes alcalinas se utilizan para la limpieza de partes metálicas sucias o engrasadas. La ultrafiltración se utiliza para eliminar la grasa, el aceite y las partículas de suciedad contenidas en el baño de limpieza y recuperar la mayor parte del limpiador como filtrado. En la tabla 17-25 aparecen las aplicaciones de las diferentes configuraciones de módulos en las que se utiliza la ultrafiltración.

Estimación de costos Los aspectos económicos de la ultrafiltración se presentan por lo general en términos del costo para producir 1000 gal de infiltrado o para procesar 1000 gal de alimentación. Klinkowski [*Chem. Eng.*, 85, 164 (1978)] desarrolló una estimación sencilla y eficiente de los costos de operación para 1000 gal de filtrado, que aparece en la tabla 17-26. Su estimación de los costos de capital y operación (menos depreciación) se presenta en las figuras 17-30 y 17-31 para la recuperación de las proteínas de los sueros y en las figuras 17-32 y 17-33, para la concentración de leche descremada.

Un análisis económico para la concentración de las aguas de desperdicio de látex fue informado por Bansal [*Ind. Water Eng.*, 13, 6 (1976)]. Suchecki [*Text. Ind.*, 142, 45 (1978)] informó sobre la recuperación de materiales de clasificación por tamaño en la industria textil, en la que aparecen los aspectos económicos detallados de la ultrafiltración.

Capacidad de alimentación 10^3 lb/día
 Costos de capital, dólares USA/lb de capacidad de alimentación
 Concentración 1.5:1

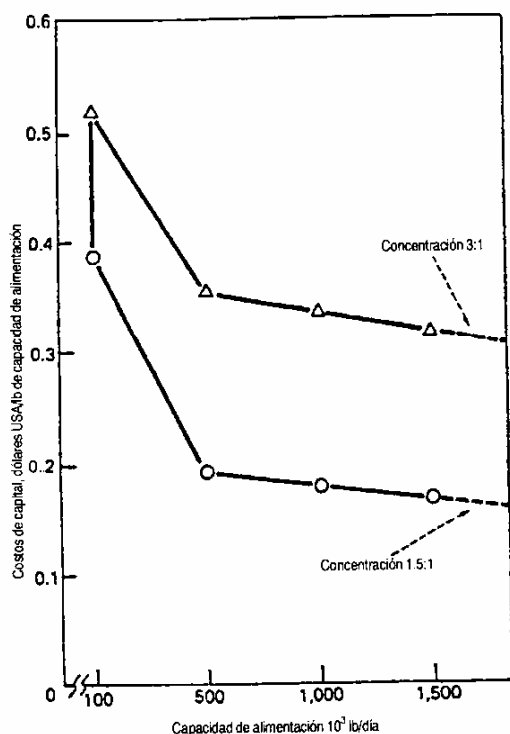


FIG. 17-32 Costos de capital para la concentración de la leche descremada. Para convertir dólares EU por libra en dólares USA por kilogramo, multiplíquese por 2.205; para convertir 1000 libras por día en kilogramos por hora, multiplíquese por 18.900. [Klinkowski, *Chem. Eng.*, **85**, 164 (1978)]

A pesar de que una velocidad de circulación elevada incrementa el consumo de energía por bombeo, puede reducir los costos totales al incrementar el flujo y, en consecuencia, disminuir el reemplazo de las membranas y los componentes de costo fijo (Matz y Meitlis, *loc. cit.*).

PROCESOS DE SEPARACIÓN BASADOS PRINCIPALMENTE EN LA ACCIÓN EN UN CAMPO

Las diferencias en las movilidades de los iones, moléculas o partículas puede aprovecharse para realizar separaciones útiles. Se recalcan especialmente los procesos de electroforesis, dielectroforesis y electrodiálisis. En forma análoga, los procesos que incluyen campos magnéticos y de fuerza centrífuga tienen gran aplicación en las industrias de proceso. (Véanse las Seccs. 19 y 21.)

TEORÍA DE LAS SEPARACIONES ELÉCTRICAS

REFERENCIAS GENERALES: Newman, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, **5**, 87 (1967); *Ind. Eng. Chem.*, **60**(4), 12 (1968).

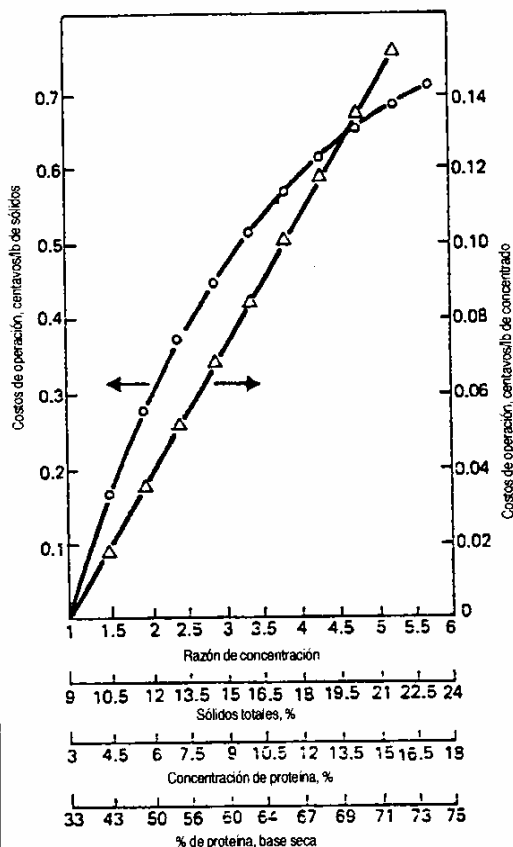


FIG. 17-33 Costos de operación para la concentración de leche descremada. Para convertir centavos por libra en centavos por kilogramo, multiplíquese por 2.205. [Klinkowski, *Chem. Eng.*, **85**, 164 (1978).]

Shen y Probststein (*loc. cit.*) presentan una técnica de optimización de las condiciones de flujo para minimizar el costo del producto filtrado, en la ultrafiltración de canales laminares.

lidad y la concentración
 gración en el flujo de la
 Los términos de difu
 los mismos que en la tr
 lidad iónica u_i [(g·mol·
 ciente de difusión ióni
 ma especie λ_i , $\text{cm}^2/(\Omega\cdot\text{s})$

u_i

donde T es la temperatu
 $J/(\text{K}\cdot\text{mol})$. En la literatu
 y Stokes, *Electrolyte S*
 nes prácticos, una sol
 neutra.

puesto que las fuerzas
 apreciable de cargas se
 La densidad de corrie
 las especies cargadas s
 la ecuación (17-80) pa

$$i = \mathcal{F} \sum_i z_i c_i v_i$$

en donde la conductiv

En soluciones de com
 saparecen y la ecuaci
 La conservación de

a condición de que la
 químicas homogénea
 vación se reduce a la

(∂c

En primer lugar, cual
 campo eléctrico será
 los componentes ióni
 82) a esos componen
 sión iónica. En segun
 solución contiene sól
 eléctrico se puede eli
 En el último caso,

$$D = (z_+ u_+ + z_- u_-)$$

que representa un té
 sión de los dos iones.
 obtener muchas solu
 y la transferencia de
 Puesto que la solu
 la carga se expresa n

$$\nabla \cdot i = 0$$

Para soluciones de c
 duce a la ecuación d

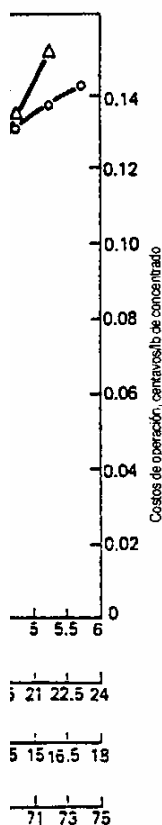
Esta ecuación es el p
 de densidad de corrie

Cerca de una entr
 aleja de la neutralid
 sorber de preferenci
 ma. En cualquiera d
 mediante una carga
 solución. El movim
 encuentre immediat

Para soluciones electrolíticas, la migración de las especies cargadas en un campo eléctrico constituye un mecanismo adicional de transferencia de masa. Así, el flujo de una especie iónica N_i en $(\text{g}\cdot\text{mol})/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$ en soluciones diluidas se puede expresar como sigue:

$$N_i = -z_i u_i \mathcal{F} c_i \nabla E - D_i \nabla c_i + c_i v \quad (17-77)$$

La movilidad iónica u_i es la velocidad promedio dada a la especie bajo la acción de una fuerza unitaria (por mol). v es la velocidad de la corriente (cm/s). En el caso que se analiza, la fuerza eléctrica la da el producto del campo eléctrico ∇E en V/cm y la carga $z_i \mathcal{F}$ por mol, en donde $\mathcal{F}$ es la constante de Faraday en C/g equivalente y z_i es la valencia de la i -ésima especie. La multiplicación de esta fuerza por la movi-



ón de leche descremada.
rmo, multiplíquese por

a de optimización de
del producto filtrado,

UN CAMPO

las especies cargadas
adicional de transfe-
- N_i en (g-mol)/(cm²-s)
igue:

$$c_i v_i \quad (17-77)$$

dada a la especie bajo
a velocidad de la co-
rza eléctrica la da el
arga $z_i F$ por mol, en
alente y z_i es la valen-
la fuerza por la movi-

lidad y la concentración c_i [(g-mol)/cm³] da la contribución de la migración en el flujo de la i -ésima especie.

Los términos de difusión y convección en la ecuación (17-77) son los mismos que en la transferencia de masa no electrolítica. La movilidad iónica u_i [(g-mol-cm²)/(J-s)], se puede relacionar con el coeficiente de difusión iónica D_i , cm²/s y la conductancia iónica de la i -ésima especie λ_i , cm²/(Ω-g equivalente):

$$u_i = D_i / RT = \lambda_i / |z_i| F^2 \quad (17-78)$$

donde T es la temperatura absoluta, K ; y R , la constante de gas, 8.3143 J/(K-mol). En la literatura se tabulan conductancias iónicas (Robinson y Stokes, *Electrolyte Solutions*, Academic, New York, 1959). Para fines prácticos, una solución electrolítica masiva es eléctricamente neutra.

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (17-79)$$

puesto que las fuerzas que se necesitan para efectuar una separación apreciable de cargas son prohibitivamente grandes.

La **densidad de corriente** (A/cm²) producida por el movimiento de las especies cargadas se describe mediante la suma de los términos de la ecuación (17-80) para todas las especies

$$i = F \sum_i z_i N_i = -\kappa \nabla E - F \sum_i z_i D_i \nabla c_i \quad (17-80)$$

en donde la conductividad eléctrica κ en S/cm se da por medio de

$$\kappa = F^2 \sum_i z_i^2 u_i c_i \quad (17-81)$$

En soluciones de composición uniforme, los términos de difusión desaparecen y la ecuación (17-80) se reduce a la ley de Ohm.

La conservación de cada especie se expresa mediante la relación

$$\partial c_i / \partial t = -\nabla \cdot N_i \quad (17-81a)$$

a condición de que la especie no se produzca o consuma en reacciones químicas homogéneas. En dos casos importantes, esta ley de conservación se reduce a la ecuación de difusión por convección:

$$(\partial c_i / \partial t) + \nabla \cdot c_i v_i = D \nabla^2 c_i \quad (17-82)$$

En primer lugar, cuando hay un gran exceso del electrolito inerte, el campo eléctrico será pequeño y se podrá despreciar la migración para los componentes iónicos menores; entonces, se aplica la ecuación (17-82) a esos componentes menores, en donde D es el coeficiente de difusión iónica. En segundo lugar se aplica la ecuación (17-82) cuando la solución contiene sólo una especie catiónica y otra aniónica. El campo eléctrico se puede eliminar mediante la relación de electroneutralidad.

En el último caso, el coeficiente de difusión D del electrolito lo da

$$D = (z_+ u_+ D_- - z_- u_- D_+) / (z_+ u_+ - z_- u_-) \quad (17-83)$$

que representa un término intermedio entre los coeficientes de difusión de los dos iones. Cuando se aplica la ecuación (17-82), se pueden obtener muchas soluciones por analogía con la transferencia de calor y la transferencia de masa no electrolíticas.

Puesto que la solución es eléctricamente neutra, la conservación de la carga se expresa mediante la derivación de la ecuación (17-80):

$$\nabla \cdot i = 0 = -\kappa \nabla^2 E - F \sum_i z_i D_i \nabla^2 c_i \quad (17-84)$$

Para soluciones de composición uniforme, la ecuación (17-84) se reduce a la ecuación de Laplace para el potencial

$$\nabla^2 E = 0 \quad (17-85)$$

Esta ecuación es el punto de partida para determinar las distribuciones de densidad de corriente en muchas celdas electroquímicas.

Cerca de una entrecara o en las uniones de soluciones, la solución se aleja de la neutralidad eléctrica. Las cargas de un signo se pueden adsorber de preferencia en la entrecara, o bien se puede cargar esta última. En cualquiera de esos casos, la carga en la entrecara se contrarresta mediante una carga igual y opuesta, que se compone de iones en la solución. El movimiento térmico impide que esta carga contraria se encuentre inmediatamente adyacente a la entrecara y el resultado es

una "capa de carga difusa", cuyo espesor es del orden de 10 a 100 angstroms.

Un campo eléctrico tangencial ∇E_t que actúa sobre esas cargas, produce un movimiento relativo entre la entrecara y la solución, inmediatamente al exterior de la capa difusa. En vista de la delgadez de la capa difusa, se puede escribir un balance de las fuerzas eléctricas y viscosas tangenciales, como sigue:

$$\mu (\partial^2 v_t / \partial y^2) + \rho_e \nabla E_t = 0 \quad (17-86)$$

en donde μ es la viscosidad y ρ_e la densidad de carga eléctrica en C/cm³. Además la variación de potencial con la distancia normal satisface la ecuación de Poisson

$$\partial^2 E / \partial y^2 = -(\rho_e / \epsilon) \quad (17-87)$$

en donde ϵ se define como **permisividad** de la solución [la constante dieléctrica relativa es ϵ / ϵ_0 , en donde ϵ_0 es la permisividad de espacio libre, $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-14}$ C/V-cm]. La eliminación de la densidad de carga eléctrica en las ecuaciones (17-86) y (17-87), con dos integraciones, da una relación entre ∇E_t y la velocidad v_0 de la solución masiva, en relación con la entrecara.

$$\mu [v_t(\infty) - v_t(0)] = \epsilon \nabla E_t [E(\infty) - E(0)] \quad (17-88)$$

o bien,

$$v_0 = -(\epsilon \nabla E_t / \mu) \quad (17-89)$$

La diferencia de potencial a través de la parte móvil de la capa de carga difusa se denomina con frecuencia **potencial zeta**, $\zeta = E(0) - E(\infty)$. Su valor depende de la composición de la solución electrolítica, así como también de la naturaleza de la entrecara de partícula-líquido.

Los efectos que se resumen mediante la ecuación (17-89) constituyen la base de la electroforesis. Para muchas partículas, la capa de carga difusa se puede describir adecuadamente mediante el valor del potencial zeta. Para una partícula esférica de radio r_0 , que es grande en comparación con el espesor de la capa de carga difusa, un campo eléctrico uniforme, a cierta distancia de la partícula produce un campo eléctrico tangencial que varía con la posición respecto de la partícula. La ecuación de Laplace [ecuación (17-85)] rige la distribución del potencial fuera de la capa de carga difusa; asimismo, se puede aplicar la ecuación de Navier-Stokes para un régimen de flujo de deslizamiento a la distribución de velocidad. Debido a lo delgado de la capa de carga difusa, se puede utilizar la ecuación (17-89) como condición limitrofe local, lo cual toma en cuenta el efecto de esta carga al dirigir el movimiento de la partícula en relación con la solución. El resultado de este cálculo da la velocidad de la partícula como sigue:

$$v = \epsilon \zeta \nabla E / \mu \quad (17-90)$$

y puede resultar conveniente tabular la movilidad de la partícula

$$U = v / \nabla E = \epsilon \zeta / \mu \quad (17-91)$$

en lugar de su potencial zeta. Obsérvese que esta movilidad da la velocidad de la partícula para un campo eléctrico unitario, más que para la fuerza unitaria que se ejerce sobre la partícula.

ELECTROFORESIS

Movilidad electroforética Las macromoléculas se desplazan con velocidades que se miden en décimas de micrómetros por segundo en un campo (gradiente) de 1 V/cm. Las partículas mayores, como burbujas o bacterias, se desplazan con una rapidez diez veces mayor, debido a que U suele ser más alto. Por consiguiente, para lograr separaciones útiles, se requieren gradientes de voltaje de 10 a 100 V/cm. Los gradientes elevados de voltaje sólo se obtienen a expensas de la disipación de potencia dentro del fluido y el calor resultante tiende a provocar corrientes de convección indeseables.

Existen comercialmente varios dispositivos para medir la movilidad. Uno de ellos (Zeta-Meter, Inc., New York) permite la medición microscópica directa de partículas individuales. Otro permite la medición en suspensiones más concentradas (Numinco Instrument Corp.,

Monroeville, Pa.). También se puede medir el estado de la carga mediante un detector de corriente circulante (Waters Associates, Inc., Framingham, Mass.). Para las macromoléculas, se utilizan dispositivos más elaborados, como el aparato de límite móvil de Tiselius.

La movilidad se ve afectada por la constante dieléctrica y la viscosidad del fluido suspendido, como se indica en la ecuación (17-91). La fuerza iónica del fluido tiene efectos fuertes sobre el espesor de la capa doble y, por tanto, sobre ζ . Por regla general, la movilidad varía en proporción inversa a la raíz cuadrada de la fuerza iónica [Overbeck, *Adv. Colloid Sci.*, 3, 97 (1950)].

Modalidades de funcionamiento Existe una analogía estrecha entre la sedimentación de partículas o macromoléculas en un campo gravitacional y su desplazamiento electroforético en un campo eléctrico. Ambos tipos de separación han resultado valiosos, no sólo para el análisis de coloides, sino también para los trabajos de preparación, por lo menos en el laboratorio. La electroforesis también es aplicable a la separación de mezclas de cationes o aniones simples en algunos casos en que no resultan eficaces otros métodos de separación.

Electrodecatión o electroconvección Esta es una de entre varias operaciones en las que un componente móvil (o varios) se debe separar de otros inmóviles o menos móviles. La mezcla se introduce entre dos membranas semipermeables verticales; para separar cationes se utilizan membranas aniónicas, y viceversa. Cuando se aplica un campo eléctrico, el componente cargado emigra a una u otra de las membranas; sin embargo, puesto que no puede penetrar en ella, se acumula en la superficie para formar una capa concentrada densa de partículas que se hundirá hacia el fondo del aparato. Cerca de la parte superior del aparato, los componentes inmóviles serán relativamente puros. Murphy [*J. Electrochem. Soc.*, 97(11), 405 (1950)] utilizó electrodos de plata-cloruro de plata en lugar de membranas. Frilette [*J. Phys. Chem.*, 61, 168 (1957)], con membranas aniónicas, separó parcialmente H^+ y Na^+ , K^+ y Li^+ , K^+ y Na^+ . Desgraciadamente, no existe ningún aparato simple de electrodecatión para las pruebas a escala de banco de trabajo. Un dispositivo bastante complejo que describió Polson y Largier [en Alexander y Block (eds.), *Analytical Methods of Protein Chemistry*, vol. I, Pergamon, New York, 1960] está disponible comercialmente (Quickfit Reeve Angel, Inc., Clifton, N.J.).

Electroforesis a contracorriente Se puede dividir una mezcla de especies móviles en dos fracciones, por la analogía eléctrica de la elutriación. En esa electroforesis a contracorriente, que se denomina a veces destilador de iones, se mantiene un flujo suspendido paralelamente a la dirección del gradiente de voltaje. Las especies que no emigran con suficiente rapidez en el campo eléctrico aplicado, se verán barridas físicamente fuera del aparato. Se ha desarrollado un dispositivo que se basa primordialmente en este principio, pero que utiliza también corrientes de convección lateral (Bier, *Electrophoresis*, vol. II, Academic, New York, 1967).

Electroforesis de membrana Este modo, que está basado en la movilidad de los iones, lo estudiaron Glueckauf y Kitt [*J. Appl. Chem.*, 6, 511 (1956)]. La exclusión parcial de iones por medio de membranas da como resultado grandes diferencias en las movilidades de los iones. La superposición de una membrana catiónica y otra aniónica da números elevados de transferencia (aproximadamente 0.5) tanto para los cationes como para los aniones, conservando la selectividad de las movilidades. Se requieren grandes voltajes y las velocidades de flujo son bajas.

Electrodialisis Aun cuando la electrodialisis se verá más adelante en esta sección, vale la pena mencionar una aplicación especial en este punto. El aparato se compone de montajes modulares de celdas de alimentación simples, cada una de ellas rodeada por un par de celdas colectoras. La celda de alimentación está delimitada por membranas de resina de intercambio de cationes y aniones, estrechamente espaciadas, aplicándose un gradiente de voltaje de cc para transportar cationes de la celda de alimentación a través de la membrana catiónica, y aniones por la membrana aniónica. Los iones del signo igual se pueden separar mediante un agente formador de complejos con carga opuesta (p. ej., EDTA o DTPA) para cambiar de preferencia la carga de una de las especies. Hershey, Mitchell y Webb [*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 645

(1966)] separaron Ca^{2+} y Sr^{2+} en esta forma, mientras que Bril, Bril y Krumholz [*J. Phys. Chem.*, 63, 256 (1959)] separaron parcialmente mezclas de iones de tierras raras.

Electroforesis zonal de flujo continuo En esta operación, la mezcla de "solutos" que se tiene que separar se inyecta continuamente como fuente estrecha, dentro de un cuerpo de fluido portador que fluye entre dos electrodos. Conforme la mezcla "de soluto" pasa por el campo transversal, algunos componentes individuales emigran lateralmente, para producir zonas que, a continuación, se pueden tomar por separado corriente abajo como fracciones purificadas.

La resolución depende de las diferencias de movilidad de las especies. Un electrólito de fondo de baja fuerza iónica es conveniente no sólo para incrementar las movilidades electroforéticas (del soluto), sino también para alcanzar una baja conductividad eléctrica y, de ese modo, reducir la corriente de convección térmica para cualquier campo dado [Finn, en Schoen (ed.), *New Chemical Engineering Separation Techniques*, Interscience, New York, 1962].

La necesidad de limitar la elevación máxima de la temperatura dio como resultado dos tipos principales de aparatos, que se ilustran en la figura 17-34. El primer tipo consiste en unidades de separación de bandas de multicomponentes, capaces de separar pequeñas cantidades de mezclas que pueden contener pocas o muchas especies. En general, esas unidades funcionan con voltajes elevados, corrientes bajas, una gran dimensión transversal y un espesor estrecho entre caras de enfriamiento. Muchas unidades desarrolladas para la química analítica, en general con cortinas de papel filtro y, a veces, con compactaciones granulares "de anti-convección", son de este tipo. El segundo tipo consiste en unidades de separación de bloques diseñadas para separar cantidades mayores de una mezcla en dos (o, cuando mucho, tres) especies o fracciones. En general, esas unidades utilizan voltajes bajos o moderados y corrientes elevadas, con enfriamiento mediante la circulación de un electrólito frío a través de los compartimientos de electrodos. Se puede lograr con facilidad el escalamiento, ampliando la dimensión del espesor, w .

En general, los dos tipos de unidades se han manejado en la modalidad de traza; o sea, se alimenta electrólito "eluctante" o "de fondo" a la unidad, junto con la mezcla que se va a separar. Un medio conveniente y posible de funcionamiento para aplicaciones de preparación es en el modo por volumen, en donde un componente separado sigue al otro, sin que haya ningún electrólito de fondo, con la excepción de que se pueden necesitar otros iones para soportar las zonas separadas. Se deben reciclar las regiones de yuxtaposición entre componentes y recogerse componentes puros como productos.

Para las unidades de bloques, la necesidad de estabilizar el flujo dio origen a distintas técnicas.

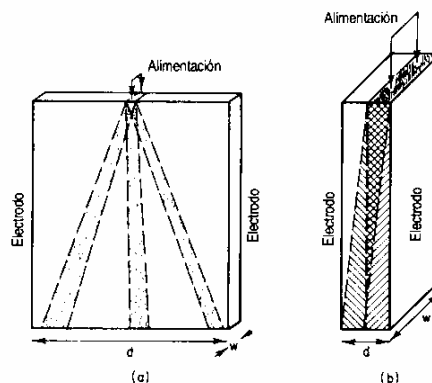


FIG. 17-34 Tipos de arreglo para electroforesis o electrocromatografía de zona. a) Unidad tipo listón, con $d > w$; enfriamiento por las caras laterales. b) Unidad de bloque, con $d < w$; enfriamiento en los electrodos.

Flujo libre. Dobry zaron el flujo ascendente metilico, alcohol polivinílico se utilizó el flujo dos, con una eficiencia solución principal de entrada.

Philpot [*Trans. Faraday Soc.*, 559 (1959)] utilizó el flujo líquido creciente, desecarosa que aumentan separar se introduce extracciones electrolíticas bajos de flujo, no pres

Lechos empacados. Chem. Process Des. L matógrafo cilíndrico de m) de altura, con la anular está separado de diafragmas de cerámica rápida del electrodos.

Una modificación de mezclas de anfolitos más que de las móviles desarrollan cuando se eléctrico. Entonces, el pH en la cual no posea efecto fuerte de enfriamiento, vol. VI,

ELECTRODIALISIS

En la electrodialisis, ciones de electrólitos a través de membranas de electrodos por las cuales se bombean los componentes, cambio de cationes e permeables a los iones. El desarrollo moderno de disposición de membranas desde el punto de vista, han abierto muchas posibilidades de separación de los tipos de membranas que delimitan mediante el todo la pila. Los componentes calientes; el conjunto plástico u otro tipo de para mantener separados los aniones (el espesor de aproximadamente 1 mm) para fomentar el mez

La situación, antes que en la figura 17-34, el flujo de cc se inicia automáticamente en la fibra dentro de la pila. En (b) se desplazan los (aniones) en la dirección de la membrana permeable de la derecha y la membrana actúa también como

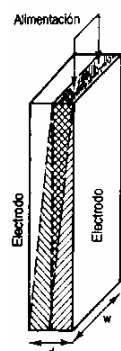
entras que Bril, Bril y pararon parcialmente

sta operación, la mezcla continuamente como portador que fluye luto" pasa por el camaleales emigran lateral, se pueden tomar por cadas. novilidad de las especie es conveniente no récticas (del soluto), siad eléctrica y, de ese a para cualquier cam-Engineering Separa-

de la temperatura dio s, que se ilustran en la de separación de banqueñas cantidades de especies. En general, corrientes bajas, una entre caras de enfriaquímica analítica, en con compactaciones. El segundo tipo conadas para separar canmucho, tres) especies voltajes bajos o mode-ediante la circulación ntos de electrodos. Se pliendo la dimensión

anejado en la modalitante" o "de fondo" a rar. Un medio convecciones de preparación mente separado sigue i, con la excepción de r las zonas separadas, entre componentes y

estabilizar el flujo dio



stocromatografía de zo-
s caras laterales. b) Uni-
k.

Flujo libre. Dobry y Finn [Chem. Eng. Prog., 54, 59 (1958)] utilizaron el flujo ascendente, estabilizado mediante la adición de celulosa metilica, alcohol polivinílico o dextrán a la solución de fondo. También se utilizó el flujo ascendente en los compartimientos de electrodos, con una eficiencia de enfriamiento suficiente para mantener la solución principal dentro de un margen de 1°C de la temperatura de entrada.

Philpot [Trans. Faraday Soc., 36, 38 (1940)] y Mel [J. Phys. Chem., 31, 559 (1959)] utilizaron gradientes de densidad para la estabilización del flujo. El aparato "Staflow" de Mel [J. Phys. Chem., 31, 559 (1959)] tiene flujo líquido en dirección horizontal, con capas de densidad creciente, descendentes, producidas por concentraciones de sacarosa que aumentan hasta 7.5%. La mezcla de solutos que se debe separar se introduce en una de esas capas. El funcionamiento a concentraciones electrolíticas bajas, gradientes bajos de voltaje y caudales bajos de flujo, no presenta problemas de enfriamiento.

Lechos empacados. Hybarger, Vermeulen y otros [Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 10, 91 (1971)] desarrollaron un electrocromatógrafo cilíndrico empacado de 9 in (23 cm) de diámetro y 48 in (1.2 m) de altura, con voltaje operacional en el nivel de 25 a 100 V. El lecho anular está separado de los electrodos interno y externo por medio de diafragmas de cerámica porosa. La unidad se enfría mediante la circulación rápida del electrolito enfriado entre los diafragmas y los electrodos.

Una modificación interesante de la electroforesis zonal resuelve las mezclas de anfólitos sobre la base de **puntos isoelectrónicos diferentes** más que de las movilidades diferentes. Esos **espectros isoelectrónicos** se desarrollan cuando se establece un gradiente de pH paralelo al campo eléctrico. Entonces, cada especie emigra hasta que llega a la región de pH en la cual no posee carga superficial neta. De ese modo se logra un efecto fuerte de enfoque [Kolin, en Glick (ed.), *Methods of Biochemical Analysis*, vol. VI, Interscience, New York, 1958].

ELECTRODIÁLISIS

En la electrodiálisis, la concentración y/o la composición de las soluciones de electrolitos se modifican como resultado de la electromigración a través de membranas en contacto con esas soluciones. Las unidades de electrodiálisis son pilas de compartimientos estrechos, por las cuales se bombea la solución de alimentación (Fig. 17-35). Estos compartimientos están separados por membranas alternas de intercambio de cationes e intercambio de aniones, que son selectivamente permeables a los iones positivos y negativos, respectivamente. El desarrollo moderno de una tecnología de la electrodiálisis condujo a la disposición de membranas selectivas de cationes y aniones, muy resistentes desde el punto de vista mecánico y muy conductoras que, a su vez, han abierto muchas posibilidades para el diseño de procesos que requieren esos tipos de separadores. Los compartimientos finales se delimitan mediante electrodos, para hacer pasar corriente continua por toda la pila. Los compartimientos se pueden apilar horizontal o verticalmente; el conjunto se parece a un filtro prensa. Se instala una malla plástica u otro tipo de separador en los compartimientos de la solución, para mantener separadas las membranas de intercambio de cationes y aniones (el espesor del compartimiento se mantiene, por lo común, en aproximadamente 1 mm, con el fin de reducir las pérdidas óhmicas) y para fomentar el mezclado.

La situación, antes del paso de la corriente, se muestra esquemáticamente en la figura 17-35a. Cuando se conectan los electrodos a una fuente de cc se inicia la migración de iones, como se muestra esquemáticamente en la figura 17-35b para un grupo de compartimientos dentro de la pila. En cada compartimiento, los iones positivos (cationes) se desplazan de la derecha hacia la izquierda y los negativos (aniones) en la dirección opuesta. Para el compartimiento central, la membrana permeable a los aniones de la derecha no admite cationes de la derecha y la membrana permeable a los cationes en la izquierda actúa también como barrera para los iones negativos procedentes de la

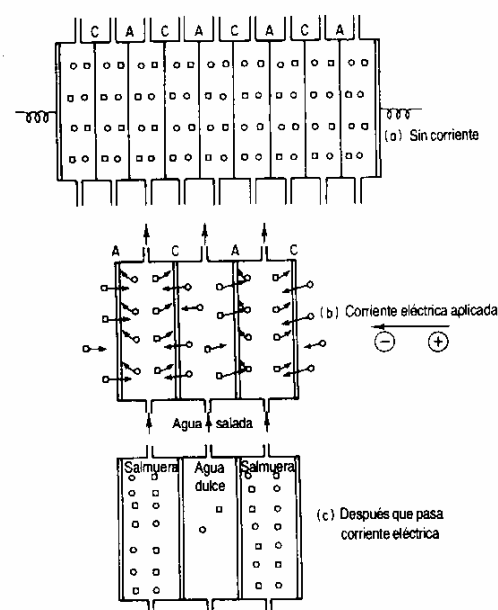


FIG. 17-35 Principio de electrodiálisis; $\bigcirc$ Ion positivo (por ejemplo, sodio) $\square$ Ion negativo (por ejemplo, cloruro). C y A membranas permeables a cationes y aniones, respectivamente. La migración de iones bajo la acción de la corriente eléctrica provoca deficiencias de sal en compartimientos alternos y enriquecimiento de sal en los adyacentes (Spiegler, *Salt Water Purification*, 2a. ed. Plenum Press, New York, 1977.)

izquierda. Como resultado, la concentración de electrolitos disminuye en el compartimiento central y aumenta en los adyacentes, como se muestra en la figura 17-35c.

La aplicación más común de la electrodiálisis ha sido la separación del agua salada en una porción más concentrada y otra más diluida [Wilson (ed.), *Desalination by Electrodialysis*, Butterworth, London, 1960. Shaffer y Mintz, en Spiegler y Laird (eds.), *Principles of Desalination*, 2a. ed. Academic, New York, 1980]. En las instalaciones industriales de electrodiálisis, que contienen de 10 a varios cientos de compartimientos entre un par de electrodos, el paso de la corriente eléctrica produce agua dulce ("diluido") y salmuera ("concentrado") en celdas adyacentes. En otras palabras, la mitad de las celdas tienen agua parcialmente desalinizada y la otra mitad, salmuera. Las soluciones en los compartimientos de electrodos están contaminadas con los productos de las reacciones de los electrodos, que se producen debido al paso de la corriente eléctrica. La planta mayor de desalinización en operación en 1979 produjo aproximadamente 15 000 m³ (4 millones de galones de Estados Unidos) por día de agua desalinizada a partir de la alimentación de aguas salobres.

Se utiliza también la electrodiálisis para concentrar el agua del mar, antes de recuperar sal de mesa y desmineralizar por completo el agua marina [Tsunoda y Kato, *Desalination* 3, 66, 1967; y Nishiwaki, en Lacey y Loeb (eds.), *Industrial Processing with Membranes*, Wiley, New York, 1972, cap. 6]. El procedimiento a temperaturas elevadas (hasta 70°C) parece muy prometedor para el tratamiento del agua del mar [McRae, Glass, Leitz, Clarke y Alexander, *Desalination*, 4, 236 (1968); y Forgacs, Koslowsky y Rabinowitz, *ibid.* 5, 349 (1968)].

Membranas selectivas de iones La permeabilidad selectiva de las membranas se puede explicar por el hecho de que son materiales de intercambio iónico. En estos materiales, ya sea los iones positivos o los negativos se pueden desplazar con facilidad al interior del sólido,

TABLA 17-27 Propiedades de membranas comerciales de intercambio de iones*

Fabricante†	Tipo de membrana	Químicas		Electroquímicas			Mecánicas			Observaciones
		Cap. de intercambio de iones meq/g	Agua gel, % (base seca)	Resistencia de área $\Omega \text{ cm}^2$	Selectividad	Solidez (húmeda)	Estabilidad dimensional de secado reversible	Espesor nominal mils. hum.	Tamaño disponible	
AMF Incorporated Homogénea con base de polietileno	C-60	1.5±0.2	40±5	1000 Hz ~ 0.6N KCl	Razón de voltajes, 0.5/1.0N KCl	Revent de Mullen, lb/in. ²	Reversible 10-15% de expansión lineal al rehúmedecense	12 } 6 }	Rollos de 44 in de ancho	
	C-100	1.3±0.2	22±7	7±2	93±2	60±5				
	A-60	1.6±0.3	30±5	6±2	80±4	45±5	Reversible 12-15% de expansión lineal al rehúmedecense	12 } 7 }	Rollos de 44 in de ancho	
	A-100	1.5±0.3	20±5	8±2	90±3	50±5				
Base de fluorocarbóno	C-311	0.65±0.1	25±8	3.1±1	80±5	100±10	Reversible 12-15% de expansión lineal al rehúmedecense	12 } 6 }	Rollos de 44 in de ancho	Resistencia sobresaliente a la oxidación
	C-313	0.65±0.1	25±8	2.0±1	85±5	55±5				
	C-322	0.90±0.1	35±10	2.5±1	75±5	90±5	Reversible	7 } 7 }		
	Asahi Chemical Industry Co., Ltd. Reforzado			En agua del mar 2.65 2.25 5.71	No. de transporte en agua del mar 0.95 0.95	kg/cm. ² 2.0 2.0 2.5		6 }		
Asahi Glass Co., Ltd. c/ refuerzo de tela	CMV	3.0-4.0	55-65	1000 Hz ~ 0.5N NaCl	Razón de voltajes, 0.5/1.0N NaCl	Revent de Mullen, kg/cm. ²	Reversible, estabilidad dimensional mejor que 0.2%	5-6 4-5.5	1x2 m 1x2 m	Rechaza cationes multivalentes
	AMV	2.6-3.1	32-43	3.0-4.5	85-89	4-7				
	ASV			3.5-5.0	84-90	4-7	Reversible, estabilidad dimensional mejor que 0.2%	4-6 6-9	1x2 m 1x2 m	
	DMV			1.5-2.0	87	4-7				
Ionac Chemical Division, Sybron Corp. Tela reforzada heterogénea	MC-3142	1.06	-20	ac. 1.0N NaCl	Razón de voltajes corregida 0.5/1.0N NaCl	185	Reversible, estabilidad dimensional buena	6 13-14	Hojas de 40x120 in	Hojas corradas, anchura total, también disponibles; MC-3470 también en piezas de 30x96 in
	MC-3470	1.05			94	190				
	MA-3148	0.96	-20	1.7	90	190	Reversible, estabilidad dimensional buena	7 14-15		
	MA-3475R DM-12	1.13	23	5.2 2-4	99 85-90	200 140-150		4.5		
Ionics, Inc. Tela Reforzada	CR-61 AZGG	2.1	47 (húmedo)	0.1N NaCl 30	Hídrof. 0.6N NaCl 85	Revent de Mullen, lb/in. ² 300	Agrietamiento al desecarse; buena estabilidad dimensional	40 23	36x40 in 18x40 in	
	CR-61 AZL	2.7	46 (húmedo)	11	90	115				
	CR-61 CZL	2.7	40 (húmedo)	93	90	115	Agrietamiento al desecarse	18 24	18x40 in 18x40 in	
	CR-70	4.0	28 (húmedo)	5 (2N NaOH)	90	40		24 25 24	18x40 in 18x40 in 18x40 in	
Investigación de zonas áridas por el Instituto Negev	AR-111 BZL	1.8	43 (húmedo)	11	90	125	Revent de Mullen, lb/in. ²	24 25	18x40 in 18x40 in	
	AR-111 EZL	1.7	36 (húmedo)	11	90	125				
	AR-102	2.4	35 (húmedo)	6	97	130	Razón de voltaje, 0.05/0.10N KCl	24	18x40 in	

DMV	A		1.5-2.0 ac. 1.0N NaCl	Razón de voltajes corregida 0.5/1.0N NaCl	4-7 lb/in ²	que 0.2%	6-9	1x2 m
Ionac Chemical Division, Sybron Corp.								
Tela reforzada heterogénea								
MC-3142	C	1.06	3.4	94	185	Reversible, estabilidad dimensional buena	6	Hojas de 40x120 in
MC-3470	C	1.05	4.8	96	190		13-14	anchura total.
MA-3148	A	0.96	1.7	90	190		7	también disponibles:
MA-3475R	A	1.13	5.2	99	200		14-15	MC-3470 también en
DM-12	A		2.4	85-90	140-150		4.5	piezas de 30x96 in
Ionics, Inc. Tela Reforzada								
CR-61AZGG	C	2.1	30	85	300		40	36x40 in
CR-61AZL	C	2.7	46 (húmedo)	90	115		23	18x40 in
CR-61CZL	C	2.7	40 (húmedo)	93	115		24	18x40 in
CR-70	C	4.0	28 (húmedo)	90	40		18	18x40 in
AR-111 BZL	A	1.8	43 (húmedo)	90	125		24	18x40 in
AR-111 EZL	A	1.7	36 (húmedo)	90	125		25	18x40 in
AR-102	A	2.4	35 (húmedo)	97	130		24	18x40 in
Investigación de zonas áridas por el Instituto Negev								
Homogénea base de polietileno								
PE-C-1	C	1.5-1.6	30-40	93			12	
PE-A-1	A	1.1-1.3	30-40	91			12	
Celulosa								
CL-C1	C	1.6	-50	85-92			8	
CL-A1	A	3.5	-40	82-92			11	
Tokuyama Soda Co.								
Tela reforzada								
Cl-25T	C	1.5-1.8	30-40	0.5N NaCl	No. de transporte en agua del mar		6-7	1x1.5 m
CH-2T	C	1.8-2.3	40-50	2.7-3.2	>0.98		6-8	Transferencia electrosmótica del agua, CL-25T y
G66-5T	C	2.2-2.6	35-45	1.6-2.0	>0.98		6-8	AV-4T, 4.8 y 3.0 mol
AV-4T	A	1.5-2.0	20-30	1.3-1.8	>0.98		5.5-6.5	por Faraday, respectivamente
AF-4T	A	1.8-2.5	25-35	3.0-4.0	>0.98		6-8	
AVS-4T	A	1.5-2.0	25-30	1.8-2.5	>0.98		6-7	
AFS-4T	A	1.3-2.5	25-35	3.7-4.7	>0.98		6-8	

* De Shaffer y Mintz, en Spiegler y Laird (eds.), *Principles of Desalination*, 2d. ed., Academic, New York, 1980, ligeramente revisada.

† Fabricantes:

AMF Incorporated, B&D Division, 680 Hope Street, Springfield, Conn.

Asahi Chemical Industry, Co., Ltd., 06907, Hibuya-Nishi Building, 1-2 Yuraku-cho, Chiyoda-ku, Tokio 100, Japón.

Asahi Glass Company, Ltd., 14-2-chome, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokio, Japón.

Ionac Chemical Division, Sybron Corp., Birmingham, AL.

Ionics Incorporated, 165 Grove Street, Woburn, Mass., 02172.

Negev Institute for Arid Zone Research, Beer Sheva 84110, Israel.

Tokuyama Soda Co., Tokuyama City 7745, Japón.

mientras que los iones de carga opuesta se enlazan al sólido. Cuando se ponen en solución, los intercambiadores de cationes efectúan libremente intercambios con los iones positivos en la solución; pero en una solución *diluida*, prácticamente ningún ion negativo móvil y ningún ion positivo en exceso, de los intercambiados, podrán entrar al sólido. Como resultado, una membrana de intercambio de cationes actúa como barrera para los aniones. La corriente eléctrica sólo pasa a través, debido al movimiento de los cationes desde una cara hacia la otra. De modo similar, una membrana de intercambio de aniones conduce mediante la migración exclusiva de los iones negativos.

Las membranas selectivas de iones son la parte más sensible de la unidad. Su vida es considerablemente más corta que la del resto de la unidad, incluso para las membranas más duraderas que existen. Asimismo, se pueden ensuciar debido a la deposición de escamas, que se deben disolver o retirar mecánicamente. Se han dedicado muchos esfuerzos a la producción de materiales adecuados de membranas y hay en el mercado muchos tipos diferentes que van en espesor de menos de 0.1 hasta 1 mm y, con un aspecto desde el papel de pergamino hasta el cuero sintético de tapicería.

En la tabla 17-27 se presentan las propiedades de ciertas membranas comunes de intercambio de iones. Se pueden encontrar definiciones detalladas de esos parámetros y métodos para su medición en la obra de la que procede la tabla y el libro de Helfferich, *Ion Exchange* (McGraw-Hill, New York, 1962). Son comunes las diferencias considerables en las propiedades de lotes fabricados en épocas distintas; los valores tabulados de las propiedades son nominales. Las propiedades de las membranas neutras (*N*) se analizan en la subsección "Procesos por medio de membrana".

Aun cuando las propiedades electroquímicas y mecánicas suelen ser las más importantes, se incluyen algunas propiedades químicas. La relación de la capacidad de intercambio de iones con respecto al agua del gel es proporcional a la molalidad interna del material de la membrana, que determina con frecuencia su permeabilidad selectiva por los cationes o los aniones. Otra propiedad importante de una membrana de intercambio de iones, no tabulada en forma detallada, es su durabilidad química. En general, la estabilidad química de las membranas de intercambio de iones es similar a la de las resinas granulares de intercambio de iones, más conocidas. Las membranas comunes tienen una resistencia adecuada a los ácidos y las bases. La resistencia a la oxidación es más importante en algunas aplicaciones como, por ejemplo, para la membrana más cercana al ánodo en una pila y, por esta razón, algunos fabricantes ofrecen productos que tienen una resistencia particularmente buena a la oxidación. Algunas de las membranas resistentes a la oxidación tienen una resistencia bastante escasa a los álcalis. Algunas, pero no todas, membranas de intercambio de aniones se dañan con las soluciones fuertemente alcalinas, sobre todo a temperaturas altas.

Las resistencias de las membranas selectivas de iones, tienen una importancia considerablemente para determinar las pérdidas óhmicas, sobre todo cuando las soluciones tienen una resistencia relativamente baja; por ejemplo, en la concentración electrodiálisis del agua de mar, antes de obtener sal de mesa, como se hace en Japón. La resistencia se tabula en función del área unitaria de lámina de membrana, en lugar de la resistencia específica. Las mediciones se hacen casi siempre con corriente alterna (60 a 1000 hertz), aplicada en sentido normal a la superficie de la membrana; la resistencia aparente de cd suele ser con frecuencia considerablemente más alta que la resistencia de ca. Se han desarrollado diferentes métodos de medición de la resistencia de cd [Berg, Brun, Schmitt y Spiegler, en Liberti y Helfferich (eds.), *Mass Transfer and Kinetics of Ion Exchange*, M. Nijhoff, The Hague, 1983; y Guillou, Guillou y Buvet, *Membranes à perméabilité sélective*, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, 1969, p. 131].

Se sabe que las resistencias de las membranas varían con el tipo de contraión. En los intercambiadores catiónicos, los iones móviles positivos son los contraiones y los iones móviles negativos son los coiones. Las cargas iónicas opuestas se aplican a la nomenclatura de los intercambiadores aniónicos. Cuanto más elevada es la carga del contraión, tanto más alta es, en general, la resistencia. Por lo común, la

forma de hidrógeno de materiales de intercambio de cationes muy disociados ("ácidos fuertes") tienen una resistencia de 5 a 10 veces más baja que la forma de sodio; la forma de oxhidrilo de materiales de intercambio de aniones muy disociados ("bases fuertes") tiene por lo común una resistencia de 2 a 5 veces más baja que la forma de cloruro. La resistencia disminuye conforme aumenta la concentración de la solución en equilibrio, debido a la "invasión" de la membrana por iones de esa solución.

La permeaselectividad Ψ (denominada también "selectividad") de una membrana es una medida cuantitativa de la capacidad de los materiales de intercambio de cationes o aniones para conducir selectivamente por medio de iones positivos o negativos, respectivamente. Se da por medio de

$$\Psi_c = (\bar{t}_+ - t_+)/t_- \quad \text{Para membranas de intercambio de cationes (17-92a)}$$

$$\Psi_a = (\bar{t}_- - t_-)/t_+ \quad \text{Para membranas de intercambio de aniones (17-92b)}$$

en donde $\bar{t}$ y t son los números de transporte iónico en la membrana y la solución, respectivamente, y los subíndices + y -, representan cationes y aniones, respectivamente, en la solución de un electrolito simple. El número de transporte de un ion es la fracción de la corriente total que lleva. Se puede determinar mediante experimentos directos de transporte (Berg, Brun, Schmitt y Spiegler, *loc. cit.*) o mediante mediciones de potenciales de membranas, o sea, las diferencias de potencial E_m (volt), entre dos soluciones del mismo electrolito, al lado derecho y el izquierdo de la membrana, a partir de la relación

$$E_m = \frac{RT}{ZF} (1 - 2\bar{t}) \ln \frac{a''}{a'} \quad (17-93)$$

donde a'' y a' son las actividades iónicas de los contraiones en el lado derecho y el izquierdo de la membrana, respectivamente; $\bar{t}$ y Z , el número de transporte y la valencia (positiva para los cationes y negativa para los aniones) de los contraiones en la membrana, respectivamente; R , la constante universal de gas, $8.31 \text{ (W·s)/(g·mol·K)}$; T , la temperatura, K ; y F la constante de Faraday, $0.965 \times 10^5 \text{ C/g equivalente}$. En los dos métodos se han hecho correcciones para tomar en consideración el transporte electrosmótico de agua con los iones [Lee, Maskell y Tye, en Meares (ed.), *Membrane Transport Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1976]. Los valores que se dan en la literatura para los números de transporte obtenidos por los dos métodos no siempre coinciden; los valores determinados por el método de transporte directo reflejan el transporte de masas en una pila de electrodiálisis más estrechamente que los de un método potencial de membrana. Los números de transporte para los coiones son una medida de la no selectividad de la membrana. Para soluciones $1N$ al exterior, son más altos cuando H^+ es el coión de un intercambiador de aniones, o bien, OH^- es el coión de un intercambiador de cationes. Los más elevados, a continuación, son los del coión univalente con un contraión polivalente, como, por ejemplo, Cl^- con Mg^{++} , en una membrana de intercambio de cationes. Cuando la valencia de coión sea la misma (o mayor) que la del contraión, su número de transporte estará en general por debajo de 0.05, a condición de que las soluciones que se equilibran estén por debajo de $0.1 N$.

En la tabla 17-27 se incluye cierta información sobre las propiedades mecánicas de las membranas. La resistencia se suele medir según la prueba de reventamiento de Mullen (ASTM D774-46). Los datos tabulados se refieren a nuevas membranas; al igual que muchos otros polímeros sintéticos, las membranas de intercambio de iones sufren efectos de envejecimiento que reducen su resistencia y, con frecuencia, también su permeaselectividad y/o su conductividad. Por consiguiente, la atrición de la membrana, que requiere el reemplazamiento después de periodos de servicio que varían de 6 meses a varios años (según el tipo de membrana y su aplicación), es un factor importante en el costo de la electrodiálisis. Las membranas permeables a los aniones ("de intercambio aniónico") suelen ser más sensibles y también más costosas que las membranas permeables a los cationes. Los precios (por ft^2) en 1979, para cantidades moderadas de membranas de

intercambio de cationes las de intercambio de a 22 y 65 dólares por met^2 (ft cuadrado) de las membranas de intercambio de cationes para cantidades moderadas.

Debido a la atrición de los aniones y su vulnerabilidad, se han hecho intentos (no selectivos), cambios mecánicos de las membranas más altos de energía. Por ejemplo, el paso de un Faraday concentrado, cuando se usan membranas selectivas de intercambio de cationes que sólo cambia 1/2 met^2 de cationes y neutralidad de producción de cationes, como en la figura 17-36, se necesita una corriente también casi es doble; La información sobre la atrición de cationes se obtuvo cambio de aniones [P. Trossmose, *Elektrodiálisis* debido a los desarrollos 1950, nuevamente se necesita, a menudo llama a la *Industrial Pro* 1972].

Diseño del equipo cierta similitud con el alternar se separan un plástico u otros materiales a través de una trayectoria y en por la superficie la figura 17-36, que muestra agua dulce y salmuera sor de esos espaciadores término intermedio en la y de energía de bombeo en cada espaciador, a la brana y en los electrodos y los espaciadores se mente, esos orificios tra al compartimiento por C . De modo similar concentrado entra sólo El diluato y el concentrado separados, C y D , representan éste o algún otro muchas unidades, la p de plástico hecha de l que sirve esencialmente que aparece en la figura

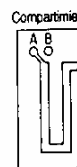


FIG. 17-36 Espaciado de distribución de líquidos. Press, New York, 1977.

o de cationes muy di-
a de 5 a 10 veces más
o de materiales de in-
fuerzas") tiene por lo
e la forma de cloruro.
ncentración de la so-
membrana por iones

ión "selectividad") de
capacidad de los ma-
a conducir selectiva-
respectivamente. Se

de cationes (17-92a)

de aniones (17-92b)

co en la membrana y
representan catio-
un electrólito simple.
s de la corriente total
rimentos directos de
it.) o mediante medi-
erencias de potencial
ólito, al lado derecho
ción

(17-93)

ontraiones en el lado
vamente; TyZ , el nú-
s cationes y negativa
na, respectivamente;
ol: K ; T , la tempera-
C/g equivalente. En
tomar en considera-
iones [Lee, Maskell
Processes, Elsevier,
literatura para los nú-
s no siempre coinci-
el transporte directo
trodiálisis más estre-
nabrana. Los números
la no selectividad de
más altos cuando H^+
ien, OH^- es el coión
idos, a continuación,
divalente, como, por
cambio de cationes.
or) que la del contra-
bajo de 0.05, a condi-
por debajo de 0.1 N.
sobre las propieda-
se suele medir según
D774-46). Los datos
nal que muchos otros
mbio de iones sufren
ncia y, con frecuen-
tividad. Por consi-
el reemplazamiento
meses a varios años
un factor importante
rmeables a los anio-
sensibles y también
s cationes. Los pres-
de membranas de

intercambio de cationes, fueron del orden de 2 dólares y 6 dólares para las de intercambio de aniones. Esto corresponde a aproximadamente 22 y 65 dólares por metro cuadrado, respectivamente. Los precios (por ft cuadrado) de las membranas varían de fabricante en fabricante. Los precios de las membranas de intercambio iónico y catiónico se dan con frecuencia para cantidades de 1000 o más membranas.

Debido a la atrición más alta de las membranas de intercambio de aniones y su vulnerabilidad al ensuciamiento y a la formación de escamas, se han hecho intentos para reemplazarlas con membranas neutras (no selectivas), cambiando en esa forma las desventajas químicas y mecánicas de las membranas de intercambio de aniones por costos más altos de energía. Por ejemplo, para soluciones de KCl ($t_+ = 0.5 = t_-$), el paso de un Faraday hace que un mol de sal pase de diluato a concentrado, cuando se utilizan membranas alternas e idealmente selectivas de intercambio de cationes y aniones (Fig. 17-35), mientras que sólo cambia 1/2 mol con membranas alternas ideales de intercambio de cationes y neutras. Por consiguiente, para obtener la misma velocidad de producción en pilas de membranas neutras y de intercambio de cationes, como en las pilas de electrodialisis normal (Fig. 17-35), se necesita una corriente dos veces mayor. A continuación, el voltaje también casi es doble; por ende, los costos de energía se cuadruplican. La información sobre las pilas de membranas neutras y de intercambio de cationes se obtuvo antes de que existieran membranas de intercambio de aniones [Prausnitz y Reistoeiter, *Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse*, Steinkopf, Dresden, 1931]; sin embargo, debido a los desarrollos en el diseño de equipos de electrodialisis desde 1950, nuevamente se ha hecho hincapié en esta modificación del proceso, a menudo llamado "obsolescencia de transporte" (Lacey y Loeb, *Industrial Processing with Membranes*, Wiley, New York, 1972).

Diseño del equipo El diseño de las pilas de electrodialisis tiene cierta similitud con el de los filtros-prensa. Las láminas de membranas alternas se separan unas de las otras por medio de hojas de malla de plástico u otros materiales espaciadores no conductores, que proporcionan una trayectoria de vueltas múltiples para las soluciones que fluyen por las superficies de las membranas. Este principio se ilustra en la figura 17-36, que muestra espaciadores para los compartimientos de agua dulce y salmuera en un plano paralelo a las membranas. El espesor de esos espaciadores, casi siempre de 1 mm o menos, representa un término intermedio entre los gastos de energía eléctrica (calor de Joule) y de energía de bombeo. Cuatro orificios, A , B , C y D , perforados en cada espaciador, corresponden a orificios perforados en cada membrana y en los electrodos. Cuando las capas alternas de las membranas y los espaciadores se sitúan unas sobre otras y se comprimen firmemente, esos orificios forman ductos para líquidos. La alimentación entra al compartimiento del diluato sólo a través del ducto A y sale sólo por C . De modo similar, la alimentación para los compartimientos de concentrado entra sólo por el ducto B y sale exclusivamente por el D . El diluato y el concentrado salen de los compartimientos por ductos separados, C y D , respectivamente. Todas las unidades prácticas utilizan éste o algún otro sistema similar de distribución. No obstante, en muchas unidades, la parte central del compartimiento contiene una red de plástico hecha de láminas dilatadas de PVC (cloruro de polivinilo), que sirve esencialmente para el mismo fin que la trayectoria en zigzag que aparece en la figura 17-36.

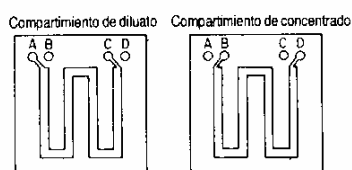


FIG. 17-36 Espaciadores para unidades de electrodialisis. Principio de sistema de distribución de líquidos. (Spiegler, *Salt-Water Purification*, 2d. ed., Plenum Press, New York, 1977.)

El montaje y el desmontaje de las pilas es manual. Por esa razón, así como también por consideraciones sobre la resistencia de los materiales de la pila, el conjunto, las membranas y los espaciadores, se sitúan entre un par de electrodos y se comprimen por medio de placas pesadas en los extremos de manera similar a los filtros prensa. Las dimensiones de la membrana suelen ser de 2×1 m o menos. Se utilizan diversos materiales como electrodos, por ejemplo, grafito y acero inoxidable, que se ven atacados gradualmente y se tienen que reemplazar. Los metales recubiertos de platino (p. ej., titanio, tantalio, o circonio), con una vida de varios años, se utilizan con frecuencia. Puesto que los ánodos están sometidos a mayores riesgos de corrosión, se prefieren los materiales recubiertos de platino para la construcción de ánodos. A veces, se utilizan materiales Hastelloy o similares para los cátodos; no obstante, puesto que en muchas unidades se invierte periódicamente la polaridad para contrarrestar los efectos de la polarización y eliminar las deposiciones de escamas, es común utilizar metales recubiertos de platino para ambos electrodos. Con frecuencia, se emplean pequeños subensamblajes ("paquetes") que contienen, aproximadamente, 50 pares de celdas (100 membranas). Se han llegado a poner en una prensa simple hasta 10 de esos paquetes. Se puede utilizar un conjunto simple de electrodos para todo el ensamblaje.

Para reducir la resistencia de transferencia de masa en las entrecaras de la membrana y la solución, las velocidades de flujo del líquido en las pilas son, en general, de hasta 10 a 100 cm/s, según la aplicación específica. En algunas modificaciones de la electrodialisis, las velocidades de flujo son bajas, por ejemplo, en el proceso de "electrosorción", en el cual la unidad desalinizadora fundamental [Lacey y Lang, *Desalination*, 2, 387 (1967); Kederu, Cohen, Warshawsky y Cahana, *Desalination*, 46, 291 (1983)] se compone de emparedados sellados de membranas, cada uno de los cuales consiste en una membrana de intercambio de cationes, otra de intercambio de aniones y un espaciador. Los iones de la solución externa emigran en primer lugar al emparedado, bajo la influencia del voltaje impulsor; después que se ha producido cierta concentración, se invierte el voltaje y el emparedado se "regenera" en un proceso cíclico. Esta modificación es similar al proceso para la preconcentración de agua de mar, que se utiliza en Japón, donde se retira el concentrado en los emparedados. El flujo lento electroosmótico de agua, que acompaña al flujo del ion, actúa como lavado continuo. No obstante, en la desalinización de soluciones menos concentradas, las velocidades de flujo del líquido tienen que ser elevadas, para fomentar una transferencia eficiente de masa en las entrecaras de la membrana y la solución. A esas velocidades, el grado de desmineralización obtenido en una pasada simple suele ser menor que lo que se requiere. En instalaciones pequeñas, el diluato se puede hacer recircular hasta que esté suficientemente desmineralizado, en un proceso por lotes. En plantas grandes, es más común disponer dos o más etapas en serie. No siempre es necesaria la separación física completa de esas etapas. En la misma prensa puede haber varios grupos de celdas, cada uno de ellos con su propio conjunto de electrodos. El flujo de concentrado entre etapas puede ser a favor o a contracorriente, en relación con el diluato; el concentrado puede fluir por las etapas en serie o introducirse por separado agua dulce en cada etapa. Se puede ver que resultan posibles muchas variaciones de flujo. Existen métodos generales para el diseño de plantas multietapas; los pros y los contras de diferentes patrones de flujo se han analizado detalladamente en la literatura [Mason y Kirkham, *Chem. Eng. Prog. Ser.*, 55(24), 173 (1959); Shaffer y Mintz, *loc. cit.*; Wilson, *loc. cit.*]. Actualmente están en operación pilas sencillas que producen hasta 1000 m³ (aproximadamente 264 000 gal U.S.) de diluato por día. Para velocidades de producción aún mayores, se considera preferible el arreglo en paralelo de las pilas en lugar del escalamiento de una sola pila, por las consideraciones de estabilidad dimensional de la pila, así como la facilidad para el desmantelamiento y la limpieza de sus componentes.

Consumo de energía y optimización del proceso Para optimizar el proceso de electrodialisis o comparar métodos diferentes de funcionamiento (p. ej., los métodos continuos contra los métodos de recirculación por lotes), las pilas de electrodialisis se representan con frecuencia en forma simple, como redes de resistores más o menos complejas:

el consumo de energía se compensa con la inversión y los costos de mantenimiento. En el desarrollo de esos análisis se pueden distinguir dos etapas que se designan como "ohmica" y "no ohmica". El análisis óhmico presupone que existe proporcionalidad entre la corriente y el voltaje, en la pila de electrodialisis. No obstante, la resistencia aumenta considerablemente al incrementarse las densidades de corriente. Por lo tanto, se han hecho intentos para refinar el análisis óhmico incluyendo la polarización y otros factores que conducen a curvas no lineales de corriente-voltaje. Esto es importante, porque muchas operaciones de desmineralización se llevan a cabo con densidades elevadas de corriente cuando la resistencia es no óhmica. Para soluciones viscosas, el método no óhmico es todavía más importante que para el agua salada.

Al utilizar el método de análisis óhmico, la disipación de energía de cc en una pila dada de resistencia constante R a la corriente I , es RI^2 . La cantidad de sal desplazada y, por tanto, la cantidad de agua dulce que se produce, son proporcionales a I . Por ende, la disipación de energía de cc por galón de diluato producido es proporcional a I . Por otra parte, los costos fijos por galón de diluato producido son inversamente proporcionales a I . Por consiguiente, el costo total de la cantidad unitaria de diluato producido C_t es

$$C_t = aI + (b/I) + g \quad (17-94)$$

en donde a , b y g se consideran como constantes para una pila dada, si se aplica el análisis óhmico. El primer término representa los costos de energía eléctrica. El segundo las cargas fijas y el tercero costos unitarios que son independientes de la producción total, como el costo de los productos químicos de pretratamiento. Mediante la derivación de la ecuación (17-94) para determinar el costo mínimo del producto, se puede ver que la corriente óptima es

$$I_{opt} = (b/a)^{1/2} \quad (17-95)$$

Al sustituir este valor en la ecuación para el costo de energía C_t se descubre que, para el funcionamiento más económico, los dos primeros términos tienen que ser iguales (costos de energía = costos fijos). Esta conclusión es conocida como *ley de Kelvin* [Grant, Ireson y Leavenworth, *Principles of Engineering Economy*, 6th ed., p. 208 Wiley, New York, 1976].

No obstante, casi nunca se puede satisfacer esta condición óptima, porque los fenómenos de polarización establecen un límite superior para las densidades de corriente admisibles. Es posible incrementar la densidad de corriente admisible aumentando la velocidad de bombeo; sin embargo, en el pasado, ciertas consideraciones de diseño mecánico (p. ej., la resistencia de la membrana) han establecido un límite para las velocidades de bombeo. Por tanto, las limitaciones de la polarización, más que los resultados de la optimización económica, controlan con frecuencia la densidad de la corriente de operación en las instalaciones prácticas de electrodialisis. Las densidades de corriente que se utilizan en la actualidad para desalinización de aguas salobres, que contienen hasta 5000 ppm de sólidos disueltos, se encuentran en general entre 6 y 20 mA/cm² (5.6 y 18.6 A/f²).

Para calcular la resistencia de la pila en el intervalo óhmico a partir de la concentración de la solución, es necesario efectuar la integración sobre toda la trayectoria de flujo. Mason y Kirkham (*loc. cit.*), realizaron esto, al utilizar una expresión aproximada para la resistencia local R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), de un par de celdas que consisten en un área unitaria de membrana de intercambio de cationes, diluato, membrana de intercambio de aniones y concentrado, en serie

$$R_p = (K_1/\bar{c}) + K_2 - K_3\bar{c} \quad (17-96)$$

en donde K_1 , K_2 y K_3 son los parámetros empíricos para una geometría dada de espaciadores, la composición iónica y el tipo de membrana y la temperatura $\bar{c}$ es la concentración local "promedio", calculada a partir de

$$\frac{1}{\bar{c}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{c_d} + \frac{1}{c_c} \right) \quad (17-97)$$

En este caso, c_d y c_c son las concentraciones locales de diluato y concentrado y r es la relación de espesores de espaciadores en el compartimiento del concentrado y el del diluato (con frecuencia r es la unidad). La razón principal para el cálculo de R_p es un modelo de términos de resistencia de disipación; por ejemplo, el primer término de la ecuación (17-96) representa la resistencia de corrientes de solución masiva y el segundo, la de las membranas (el tercer término, que es despreciable para valores bajos de $\bar{c}$, deja margen para la no proporcionalidad entre la conductancia y la concentración de la solución y para la disminución de las resistencias de las membranas al aumentar la concentración de la solución). Se dejan márgenes para los potenciales de membranas que se oponen al voltaje aplicado y, por tanto, representan una resistencia aparente y para los aumentos de resistencia que se deben a los gradientes de concentración en las capas de difusión, al escoger los valores numéricos de K_1 , K_2 y K_3 . Cuando se utiliza la expresión de Mason-Kirkham para R_p , es aconsejable insertar constantes empíricas, siempre que las proporcione el fabricante. A falta de esos datos, los valores de K se pueden estimar a partir de valores tabulados de la resistencia de la membrana y la solución (tabla 17-27); pero los valores resultantes de K suelen ser un poco bajos.

El cálculo no óhmico toma en consideración el aumento de la resistencia de la pila al incrementarse la densidad de la corriente. Cuando se eleva el voltaje que pasa por la pila de electrodialisis, la corriente aumenta al principio aproximadamente en proporción al voltaje; eventualmente, los aumentos adicionales de voltaje provocan sólo pequeños incrementos de la corriente. En este punto, o cerca de él, aparecen cambios de pH en la corriente de concentrado y en la de diluato. En la tecnología de la electrodialisis, estos fenómenos se denominan colectivamente **polarización**. Se deben a limitaciones de la transferencia de masa en las entrecaras adyacentes de la membrana y la solución, efectos electret en las membranas y la participación indeseable de iones H^+ y OH^- en la conducción ("generación de ácido base"; este efecto se conoce con frecuencia como "desdoblamiento del agua", pero este término se utiliza en la literatura de energía, para referirse a la producción de hidrógeno y oxígeno gaseoso). La polarización en la electrodialisis establece un límite superior para las densidades prácticas de la corriente y las velocidades de producción, debido al elevado consumo de energía o a la formación de escamas.

Un análisis del fenómeno de limitación de la corriente por métodos electroquímicos clásicos [Spiegler, *Desalination*, 9, 367 (1971)] revela cierta analogía con las situaciones polarográficas en las entrecaras de metales-solución. Por ejemplo, cuando se aplican las ecuaciones de Nernst-Planck de flujo iónico [ecuación (17-77)] al caso simple de un sistema que comprende una membrana de intercambio de iones y una solución de KCl (Fig. 17-37), la caída de potencial ΔE (volt) entre dos electrodos idénticos de sondeo, situados dentro de las corrientes de solución, en el lado derecho y el izquierdo de la membrana, es

$$\Delta E = -(2R_i + R_m)i \quad (17-98)$$

$$+ \left[\frac{FD}{(t_- - t_+) \lambda} + \frac{RT}{F(2\bar{t}_- - 1)} \right] \ln \frac{1 + (t/t_{lim})}{1 - (t/t_{lim})}$$

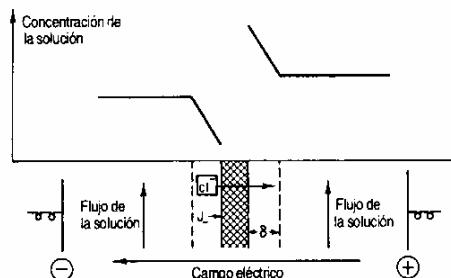


FIG. 17-37 Diagrama esquemático de campo y flujo de iones en una membrana de intercambio de aniones. [Spiegler, *Desalination*, 9, 367 (1971).]

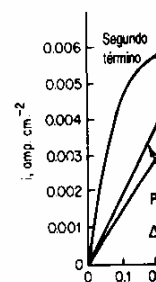


FIG. 17-38 Curva de caída de potencial para una membrana de intercambio de aniones. Los parámetros listados en la referencia original.

(El signo negativo aparece en el caso de un sistema en el cual la α es la constante de Faraday, C/g es la concentración, cm^3/g ; λ la (equivalente); $\bar{t}_-$, t_- los coeficientes de transporte, respectivamente; $i_{lim} = -FD/\delta$ es el equivalente de electrólisis, cm^2/s ; δ el espesor local de la capa de difusión. La ecuación (17-98) es interesante porque las caídas de potencial en la membrana y en la solución son de la misma magnitud.)

7
6
5
4
3
2
1
(

FIG.
Water
para
por e
bath

les de diluato y con-
adores en el compar-
frecuencia r es la
es un modelo de tér-
el primer término de
orrientes de solución
erter término, que es
para la no proporció-
de la solución y para
ranas al aumentar la
s para los potenciales
o y, por tanto, repre-
tos de resistencia que
capas de difusión, al
Cuando se utiliza la
able insertar constan-
icante. A falta de esos
de valores tabulados
abla 17-27; pero los

l aumento de la resis-
la corriente. Cuando
diálisis, la corriente
ción al voltaje; even-
rovan sólo peque-
cerca de él, aparecen
la de diluato. En la
se denominan colec-
de la transferencia de
la y la solución, efec-
deable de iones H^+
base"; este efecto se
l agua", pero este tér-
rirse a la producción
n en la electrodiálisis
ácticas de la corrien-
elevado consumo de

orriente por métodos
, 9, 367 (1971)] reve-
cas en las entrecaras
an las ecuaciones de
al caso simple de un
mbio de iones y una
al ΔE (volt) entre dos
de las corrientes de
embrana, es

(17-98)

$$\frac{+ (i/i_{lim})}{- (i/i_{lim})}$$

Flujo de la solución

+

iones en una membra-
367 (1971).]

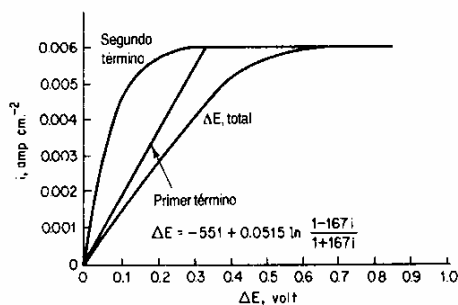


FIG. 17-38 Curva calculada de corriente-voltaje para el sistema de solución de KCl membrana de intercambio de aniones. Los detalles de las condiciones sobre-entendidas y los parámetros numéricos utilizados en esta figura se encuentran listados en la referencia original. (Spiegler, *Desalination*, 9, 367 (1971).

(El signo negativo aparece debido a que se toma en consideración un sistema en el cual la corriente positiva fluye de derecha a izquierda.) En este caso, R_s es la resistencia de la solución entre el electrodo de sondeo y la capa de difusión, calculada para la sección transversal unitaria, $\Omega \cdot \text{cm}^2$; R_m es la resistencia de la membrana, $\Omega \cdot \text{cm}^2$; F , la constante de Faraday, C/g equivalente; D , el coeficiente de difusión de KCl en solución, cm^2/s ; λ la conductancia equivalente de KCl, ohms/ cm^2 (equivalente); t_+ , t_- los números de transporte Cl^- en la membrana y la solución, respectivamente; RT está en (W-s)/mol; i_{lim} es la corriente limitante; $i_{lim} = -F D c_0 / [\delta(t_- - t_+)]$, en donde c_0 es la concentración equivalente de electrolito en cm^3 , en las soluciones en masa y δ cm, es el espesor local de la capa de difusión, cerca de los electrodos de sondeo. La ecuación (17-98) describe la caída de potencial para un elemento pequeño de membrana, delimitado por soluciones idénticas. Es interesante que las caídas óhmicas en las capas de difusión, que tienen

una naturaleza de disipación se encuentran contenidas en el segundo término, junto con el potencial de la membrana, que, al menos, es parcialmente "reversible". La figura 17-38 es una gráfica de esta ecuación para una membrana de $R_m = 11 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $t_- = 0.98$ en $0.03M$ KCl a 25°C . δ se considera como de 0.02 cm , con la resistencia R_s equivalente a una capa de solución de 0.1 cm . Obsérvese que para $i \rightarrow 0$, la pendiente limitante contiene, además de la caída óhmica $-(R_s + R_m)i$, una contribución aproximadamente igual del potencial de la membrana en el segundo término.

En principio, el espesor de la capa de difusión depende de la geometría del canal, la distancia de entrada de solución y la velocidad de flujo. En la práctica, se utilizan valores promedio aproximados de δ que se determinan a partir de ecuaciones aproximadas de diseño del tipo

$$\text{parámetro de polarización} = \frac{i_{lim}}{c_0} = \frac{FD}{\delta(t_- - t_+)} = \alpha u^\beta \quad (17-99)$$

en donde u es la velocidad de flujo y α y β son constantes empíricas características de cada material espaciador [Smith, Office of Saline Water, *R & D Rep.* 325, U. S. Department of the Interior, 1968; Belfort y Guter, *Desalination*, 5, 267 (1968); Sonin y Probststein, *Desalination*, 5, 293 (1968)]. Para algunos espaciadores, β se acerca a 0.6.

Por la variación de concentración a lo largo de la trayectoria de flujo, no se puede esperar que las curvas de corriente-voltaje en una pila de electrodiálisis sean idénticas a las que se muestran en la figura 17-38; sin embargo, se predicen de todas formas ciertas mesetas de flujo de iones mediante el método de Nernst-Planck [Forgacs, Ishibashi, Leibovitz, Sinkovic y Spiegler, *Desalination*, 10, 181 (1972)], como se puede observar en la figura 17-39, en donde la corriente eléctrica debida al flujo de iones cloruro a través de una membrana de intercambio aniónico se ha calculado a partir de la corriente eléctrica total, que incluye la generación de ácido y base. Se ha observado que el flujo de cloruro, cuando se grafica contra el voltaje terminal llega a una meseta de limitación de corriente, en tanto que la corriente total sólo muestra

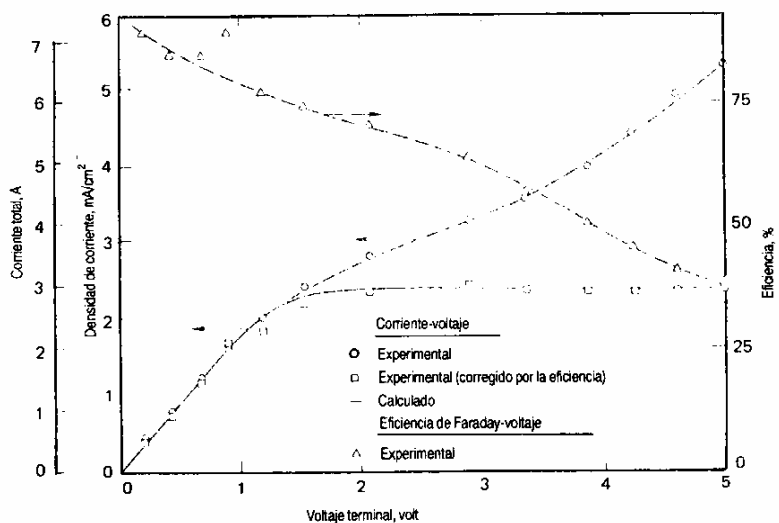


FIG. 17-39 Curvas de corriente y voltaje para una membrana de intercambio aniónico (111BZ1.183; Ionics, Incorporated, Watertown, Mass.). Soluciones: KCl, $5 \times 10^{-3} (\text{g mol})/\text{cm}^3$; velocidades lineales de flujo: 8.5 y 11.8 cm/s (0.279 y 0.387 ft/s) para el concentrado y diluato, respectivamente, a 25°C . La "eficiencia" se refiere al porcentaje de corriente eléctrica transportada por el Cl^- , según se determina mediante los análisis químicos. Área eficaz del electrodo: 1246 cm^2 (1.341 ft^2). [Forgacs, Ishibashi, Leibovitz, Sinkovic y Spiegler, *Desalination*, 10, 181 (1972).]

una disminución gradual de la pendiente, a medida que se incrementa el voltaje, seguida de una región donde se incrementa la pendiente, a voltajes aún mayores, debido a la intensificación de la generación de ácido y base. Con frecuencia se utiliza la práctica empírica de graficar la resistencia aparente de la pila contra el recíproco de la corriente [Cowan y Brown, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1445 (1959)] y considerar el mínimo de esta "gráfica de Cowan" como la "corriente límite", a pesar de que rara vez se verifica la presencia de una meseta auténtica de la corriente eléctrica en una gráfica de corriente y voltaje (como se traza en forma rutinaria en la polarografía convencional) o del flujo de los iones de sales (en oposición a H^+ y OH^-), como se muestra en la figura 17-39. Por lo general, la pila se opera a una corriente no mayor a un porcentaje establecido (p. ej., 70%) de este valor.

Se desarrolló un programa de computadora para la optimización no óhmica (Belfort y Guter, *loc. cit.*) y se aplicó a ciertas plantas de desalinización por electrodialisis, tanto existentes como proyectadas. En este tipo de optimización, la resistencia total de la pila se representa como red compleja constituida por elementos óhmicos (p. ej., soluciones masivas de concentrado y diluato; las membranas propiamente dichas) y otros no óhmicos (p. ej., la resistencia de la capa de difusión y la resistencia equivalente al potencial de la membrana).

Necesidades de energía El consumo de energía de cc W_c (Wh/kgal de diluato) se puede calcular a partir de la resistencia

$$W_c = \frac{I^2 R}{F} = \frac{I^2 R_p n}{A_p F} = \frac{V^2}{R F} = \frac{V^2 A_p}{R_p n F} \quad (17-100)$$

en donde I es la corriente total que pasa por la pila, A ; R , la resistencia total de la pila, Ω ; n , el número de pares de celdas; A_p , el área activa de cada membrana, cm^2 , y F la velocidad total del flujo de diluato a través de la pila, kgal/h. El voltaje aplicado es $I/R = V$; esto suele encontrarse por lo común en el intervalo de 1 a 5 volts por par de membranas, R_p es la resistencia del área unitaria de un par de celdas; se puede calcular a partir de la aproximación de Mason-Kirkham, que se describió antes, ecuación (17-96) a condición de que se puedan obtener del fabricante valores de los parámetros K_1 , K_2 y K_3 para el sistema particular que se desee o si se pueden calcular mediante un análisis no óhmico (Belfort y Guter, *loc. cit.*). El consumo de energía (watt-h por desplazamiento equivalente de sal) es

$$W_{cc} = \frac{V \mathcal{F}}{3600 \eta_I n} = \frac{26.8 V}{\eta_I n} = \frac{26.8 I R_p}{A_p \eta_I} \quad (17-101)$$

en donde η_I es la eficiencia de la corriente, o sea, la razón de la sal desplazada respecto a la necesidad teórica, en una pila que contiene membranas idealmente permeaselectivas. Esto se relaciona con la permeaselectividad de los dos tipos de membranas. Aun cuando nunca se alcanza en la práctica el valor máximo $\eta_I = 1$, η_I suele ser mayor que 0.85 en electrodializadores que tratan aguas salobres. Todos esos costos de energía eléctrica se refieren a la corriente continua. Los convertidores para obtener cc de la energía de ca disponible representa una porción apreciable del costo de las instalaciones de electrodialisis. Las necesidades de energía de bombeo, que varían con el canal, el espaciador y la geometría de la pila, se deben agregar también; pero son considerablemente menores que las necesidades de energía de cc.

Datos detallados de operación y diseño En las tablas 17-28 y 17-29 (con autorización de R. E. McDiarmid y D. I. Elyanow, Ionics, Incorporated, 1979) se muestran los datos característicos de diseño y operación para las unidades automáticas con inversión periódica (EDR).

Ensuciamiento de las membranas y formación de escamas Las concentraciones cada vez mayores de sales cerca de las entrecaras de la membrana y la salmuera (Fig. 17-37) pueden inducir la precipitación de escamas si se sobrepasan los límites de solubilidad. Los cambios de pH en las soluciones fomentan la formación de esas escamas. Cuando las concentraciones de sal en la entrecara de diluato y membrana son muy bajas y la corriente se mantiene automáticamente constante, se desarrolla la *generación de ácido-base*, es decir, los iones de hidrógeno y oxhidrilo participan en el transporte de la corriente eléctrica, resultando un ambiente alcalino en la entrecara de la membrana de intercambio de aniones y la salmuera, que favorece la precipitación de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio. En la electrodialisis de agua de mar, las escamas de sulfato de calcio son muy comunes. También se han encontrado indicios de que se produce una polarización interna de la membrana; a veces se encuentran escamas dentro de la membrana propiamente dicha. La generación ácido-base parece estar relacionada con el "ruido" de la corriente, es decir, la oscilación [Kedem y Rubenstein, *Desalination*, 46, 185 (1983)].

TABLA 17-29 Ca desmineralizador agua salobre del I

Concentración de agua disueltos (STD)
Concentración del agua Producción en 24 h día,
Agua desperdiciada (in del electrodo y las per
Temperatura del agua d
Corriente, A
Etapa 1
Etapa 2
Voltaje
Etapa 1
Etapa 2
Desmineralización, %
Consumo de energía, k
Corriente continua
Total
* Dos etapas eléctric
† Incluye la potencia

La deposición de que aumenten la res consiguiente de ener. Mientras que la ciada con elevadas d nor grado con den escamas de carbóna hidrico o sulfúrico, para el compartimie mediante las reacó sarias dependen de l nidad del agua de 14 ción de 2 lb/kgal de (p. ej., hidróxido f [Grossman y Sonin coloides y/o iones n en concentraciones (por lo general las m de ácido y base se e jas y pérdidas de p minuye la selectivi *chem. Soc.*, 116, 25 *Desalination*, 8, 19.

La prevención de cios de las membra los costos del diseñ. A menudo, la limpi nece, pero como es cual es costoso y c mediante el lavad doras, por ejemplo conductividad y sel suciamiento se red miento de las solu miento y/o contact costo adicional de varias modificacio o eliminan el deteri incrustación y el e de corriente invers reducir la cantidad precipitación, per salmuera [Spiegle *Ser.*, 38, 179 (1963 te no siempre con plantas de electrod *Processes*, Elsevie

TABLA 17-28 Características de diseño de las pilas de membranas EDR (electrodialisis inversa)*

	Pila sencilla, MK II, con cuatro etapas	Pila sencilla, MK III, con tres etapas	Pila sencilla, MK III, con una etapa	Tres pilas en serie, MK III
Velocidad característica de flujo hidráulico				
Gal U.S./24 h día	16 700	55 600	166 700	166 700
Gal U.S./min	11.6	38.6	116	116
Caida de presión en el flujo característico, lb/in ²	47	44	14	42
Número de membranas	540	900	900	2 700
Tamaño de las membranas, in x in	18 x 20	18 x 40	18 x 40	18 x 40
Área total de las membranas, ft ²	1 350	4 500	4 500	13 500
% de área disponible para la transferencia	62	64	64	64
Peso aproximado, lb	1 300	2 800	2 800	8 400
Altura total aproximada, incluyendo las patas	4'6"	6'10"	6'8"	6'8"
Desmineralización por paso (25°C, alto contenido de Cl, flujo característico), %	88.5	88.3	52	90.0
Corriente requerida para una alimentación de 3000 ppm, A	Etapas 1 y 2: 19 Etapas 3 y 4: 8	Etapas 1 y 2: 36 Etapas 3: 12	46	Etapa 1: 46 Etapa 2: 24 Etapa 3: 12
Voltaje requerido para una alimentación de 3000 ppm†	Etapas 1 y 2: 180 Etapas 3 y 4: 150	Etapas 1 y 2: 350 Etapas 3: 150	640	Etapa 1: 640 Etapa 2: 500 Etapa 3: 420
Corriente continua, en kW/pila, para una alimentación de 3000 ppm†	4.6	14.1	29	Etapa 1: 29 Etapa 2: 12 Etapa 3: 5
Corriente continua, en kWh/(1000 gal de producto), para una alimentación de 3000 ppm†	7.4	6.8	4.7	7.4

* Ionics, Incorporated, Watertown, Mass., 1979. Estas unidades utilizan el proceso de EDR, en el cual la polaridad y el flujo de fluido se invierten periódicamente. En general, no es necesaria la adición de ácido y antiprecipitante a la alimentación en este proceso.

† Para aguas salobres características que contienen una alta proporción de NaCl.

‡ Aproximadamente 10% del flujo se desperdicia durante la inversión.

17R₂
971 (17-101)

za, la razón de la sal
na pila que contiene
relaciona con la per-
Aun cuando nunca se
suele ser mayor que
res. Todos esos cos-
ontinúa. Los conver-
nible representa una
e electrodiálisis. Las
n el canal, el espaci-
nbién; pero son con-
nergía de cc.
n las tablas 17-28 y
I. I. Elyanow, Ionics,
Eltísticos de diseño y
inversión periódica

ón de escamas Las
de las entrecaras de
inducir la precipita-
solubilidad. Los cam-
ión de esas escamas.
a de diluato y mem-
omáticamente cons-
es decir, los iones de
de la corriente eléc-
cara de la membrana
rece la precipitación
En la electrodiálisis
son muy comunes.
duce una polariza-
n escamas dentro de
cido-base parece es-
i decir, la oscilación
33)].

lla, Tres pilas en
una serie, MK III

00	166 700
16	116
14	42
00	2 700
40	18 x 40
00	13 500
64	64
00	8 400
8"	6'8"
52	90.0
46	Etapas 1: 46 Etapas 2: 24 Etapas 3: 12
40	Etapas 1: 640 Etapas 2: 500 Etapas 3: 420
29	Etapas 1: 29 Etapas 2: 12 Etapas 3: 5
4.7	7.4

ienten periódicamente.

TABLA 17-29 Características de rendimiento de un desmineralizador de EDR, con dos pilas, en un pozo de agua salobre del Oriente Medio*

Concentración de agua de alimentación, mg/L de sólidos totales disueltos (STD)	3 585
Concentración del agua producida, mg/L de STD	450
Producción en 24 h día, gal	90 072
Agua desperdiciada (incluye el desperdicio de la salmuera, el del electrodo y las pérdidas por inversión), %	34.8
Temperatura del agua de alimentación, °F (°C)	94 (34)
Corriente, A	
Etapas 1	42.1
Etapas 2	13.6
Voltaje	
Etapas 1	318
Etapas 2	143
Desmineralización, %	87.4
Consumo de energía, kWh/1000 gal de producto	
Corriente continua	4.09
Total	7.80

* Dos etapas eléctricas y tres hidráulicas.

† Incluye la potencia estimada de bombeo, a 3.5 kWh/1000 gal.

La deposición de escamas duras y adhesivas en las membranas hace que aumenten la resistencia eléctrica y la de flujo, con una pérdida consiguiente de energía y, a menudo, daños mecánicos en las membranas. Mientras que la formación de escamas es particularmente pronunciada con elevadas densidades de corriente, se produce también en menor grado con densidades más bajas. Para evitar que se formen escamas de carbonato de calcio, se agrega con frecuencia ácido clorhídrico o sulfúrico, a la corriente de concentrado y al líquido de lavado para el compartimiento del cátodo en el cual se forman iones oxhidrilo, mediante las reacciones del electrodo. Las cantidades de ácido necesarias dependen de la alcalinidad del agua de entrada. Para una alcalinidad del agua de 140 ppm, como CaCO₃, se ha utilizado una dosificación de 2 lb/kgal de diluato. Cuando se depositan precipitados blandos (p. ej., hidróxido férrico) sobre las superficies de las membranas [Grossman y Sonin, *Desalination*, 10, 157 (1972)] o la adsorción de coloides y/o iones multivalentes, presentes a menudo en el agua cruda en concentraciones muy bajas de impurezas, ensucian las membranas (por lo general las membranas de intercambio aniónico), la generación de ácido y base se efectúa a densidades de corriente relativamente bajas y pérdidas de potencia, debidas a una resistencia excesiva, que disminuye la selectividad de la membrana [Kressman y Tye, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 25 (1969); y Korngold, de Korösy, Rehav y Taboch, *Desalination*, 8, 195 (1970)].

La prevención de la incrustación y el ensuciamiento de las superficies de las membranas representa una parte importante de las tareas y los costos del diseño, en la mayor parte de las plantas de electrodiálisis. A menudo, la limpieza de las superficies de las membranas las rejuvenece, pero como es necesario desmontar y volver a montar la pila, lo cual es costoso y consume tiempo, el rejuvenecimiento en la planta mediante el lavado de los compartimientos con soluciones lixiviantes, por ejemplo, ácidos o álcalis fuertes, es útil para restaurar la conductividad y selectividad de las membranas. Con frecuencia, el ensuciamiento se reduce en forma considerable por medio del pretratamiento de las soluciones del proceso, ya sea por filtración, ablandamiento y/o contacto con adsorbentes (p. ej., carbón activado), pero el costo adicional de estos métodos no siempre es aceptable. A menudo, varias modificaciones de la inversión de la corriente eléctrica reducen o eliminan el deterioro del rendimiento de la membrana causado por la incrustación y el ensuciamiento. La aplicación de pulsos muy breves de corriente inversa (Israel Patent 13 242, 23 de marzo de 1961) puede reducir la cantidad de escamas duras adheridas a la membrana. Ocurre precipitación, pero es blanda y se mueve cuando fluye el sistema de salmuera [Spiegler, "Saline-Water Conversion No. 2", *Adv. Chem. Ser.*, 38, 179 (1963)]. En tanto que los métodos de inversión de corriente no siempre conducen a un mejoramiento del rendimiento de las plantas de electrodiálisis [Solt, en Meares (ed.), *Membrane Transport Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1976, cap. 6], las unidades con inver-

sión periódica automática (EDR) de la corriente y el flujo del fluido están disponibles en forma comercial y se garantiza que mejoran considerablemente el rendimiento, en comparación con las unidades sin inversión, lo cual hace que muchos pasos del pretratamiento sean innecesarios (Aquamite Bulletins, Ionics, Incorporated, Watertown, Mass.). Los métodos para mantener limpias y activas las superficies de las membranas son especialmente importantes cuando los líquidos a tratar son soluciones coloidales (sales) y/o contienen contaminantes para la membrana. En ocasiones, es posible tratar las aguas de desperdicio por los métodos de membrana, siempre y cuando se tomen las precauciones adecuadas [Belfort, en Shuval (ed.), *Water Renovation and Reuse*, Academic, New York, 1977, cap. 6].

Aplicaciones de la electrodiálisis En principio, la electrodiálisis es aplicable siempre que se necesite retirar, recuperar y/o concentrar solutos iónicos a partir de otros no iónicos. Su uso primordial hasta la fecha ha sido el de la desmineralización de aguas salobres, pero se han encontrado otras aplicaciones y éstas se han mejorado recientemente.

Los electrodiálizadores que contienen mezclas de resinas granuladas de intercambio de cationes y aniones en los compartimientos de diluato han resultado útiles para descontaminar aguas con desechos radiactivos en concentraciones pequeñas. Las resinas eliminan las últimas trazas de iones radiactivos; también reducen la conductancia de los compartimientos de diluato y se regeneran continuamente mediante el paso de la corriente [Gittens y Glueckauf, *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 9, 79 (1965)]. Una tela de espaciadores conductores de iones tiene sus ventajas sobre los empaques de lecho mixto [Kedem, *Desalination*, 16, 105 (1975)].

La aplicación de la electrodiálisis para eliminar cenizas de productos alimenticios y fluidos en plantas farmacéuticas está haciéndose cada vez más amplia, debido a que es un método relativamente suave de separación que no provoca descomposición térmica de los productos. Por ejemplo, el suero, que tiene un contenido demasiado alto de minerales para que sea útil para el consumo humano, se está convirtiendo en un producto digerible mediante la electrodiálisis. La industria del papel ha realizado un gran esfuerzo para la recuperación de los constituyentes de los licores de la pulpa [Lacey y Loeb, *Industrial Processing and Membranes*, Wiley, New York, 1972]. Más aún, la industria del cloro-álcali ha desarrollado un proceso en el que una membrana de intercambio catiónico separa en dos compartimientos de ánodo y cátodo, para reemplazar el proceso clásico de mercurio, que desde el punto de vista ambiental es objetable. Ya que estas membranas deben funcionar en soluciones altamente concentradas y en medios fuertemente alcalinos, se basan en una red de polímeros (fluorinados) más resistente que las membranas utilizadas en la desalinización del agua. Las celdas de estas membranas no son totalmente celdas de electrodiálisis y el empleo reciente de este proceso de membrana impulsado eléctricamente puede afectar el desarrollo futuro de la electrodiálisis en soluciones concentradas y la producción de membranas para utilizarse en los dispositivos que contienen dichas soluciones, por ejemplo, algunas baterías y celdas de combustible.

Por consiguiente, el desarrollo de la tecnología de la electrodiálisis ha dado por resultado la disponibilidad de membranas selectivas de aniones o cationes, altamente conductivas y resistentes mecánicamente, que abren muchas posibilidades para el diseño de los procesos que requieren este tipo de separadores, los cuales no estaban disponibles anteriormente.

DIELECTROFORESIS

REFERENCIAS GENERALES Pohl, en Moore (ed.), *Electrostatics and Its Applications*, Wiley, New York, 1973, cap. 14 y chap. 15 (with Cranc). Pohl, en Catsimopoulos (ed.), *Methods of Cell Separation*, vol. 1, Plenum Press, New York, 1977, cap. 3. Pohl, *Dielectrophoresis: The Behavior of Matter in Nonuniform Electric Fields*, Cambridge, New York, 1978.

Introducción La dielectroforesis (DEP) se define como el movimiento de la materia neutra y polarizable producido por un campo

eléctrico no uniforme (ca o cc). La DEP debe distinguirse de la electroforesis, que es el movimiento de partículas cargadas en un campo eléctrico uniforme (véase la Fig. 17-40).

Se ha estudiado la DEP de varios tipos de partículas y se han desarrollado muchas aplicaciones. Las partículas analizadas incluyen aerosoles, vidrio, minerales, moléculas de polímeros, células vivas y de organelos. Las aplicaciones desarrolladas incluyen filtración, orientación, clasificación o separación, caracterización, levitación y manejo de materiales. Los efectos de la DEP se aprecian fácilmente, sobre todo en las partículas grandes y se pueden aplicar de muchas maneras útiles y deseables. Sin embargo, en casos especiales, los efectos de la DEP se pueden observar en las partículas cuyo tamaño es menor al nivel molecular. Ya que los efectos térmicos tienden a perturbar la DEP de las partículas con tamaño molecular, aquéllas se pueden controlar sólo en condiciones especiales, como, por ejemplo, en los haces moleculares.

Principio El principio de separación, control o caracterización de las partículas y células mediante la acción de la DEP se basa en el hecho de que una fuerza neta puede surgir incluso de las partículas neutras colocadas en un campo eléctrico no uniforme. La fuerza puede considerarse como un surgimiento del proceso imaginario de dos etapas de 1) inducción o alineamiento de un dipolo eléctrico en una partícula colocada en un campo eléctrico, seguido por 2) un desequilibrio de fuerzas en los extremos de dicho dipolo. Esto proviene del hecho de que la fuerza ejercida por un campo eléctrico sobre una carga es igual a la cantidad de la carga y a la intensidad *local* del campo sobre esa carga. Ya que las dos cargas (iguales) del dipolo (inducido u orientado) de la partícula se encuentran en intensidades de campo desiguales en el campo divergente, se produce una fuerza neta. Si la partícula se encuentra suspendida en un fluido, también debe considerarse la polarizabilidad del medio. Por ejemplo, si la partícula es más polarizable que el medio, entonces la fuerza neta es de tal magnitud que impulsa a la

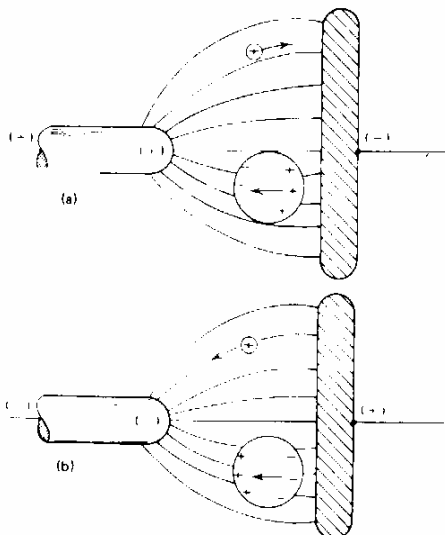


FIG. 17-40 Comparación de los comportamientos de los cuerpos con carga neutra en un campo eléctrico alterno y no uniforme. a) El cuerpo con cargas positivas se desplaza hacia el electrodo negativo. El cuerpo neutro se polariza y después es atraído hacia el punto donde el campo es más intenso. Ya que las dos regiones de carga sobre el cuerpo neutro son iguales en la cantidad de carga, pero la fuerza es proporcional al campo local, se obtiene una fuerza neta hacia la región más intensa del campo. b) El cuerpo con cargas positivas se desplaza hacia el electrodo negativo. Nuevamente, el cuerpo neutro se polariza, pero no invierte la dirección, a pesar de que se invierte el campo y todavía se desplaza a la región con la máxima intensidad del campo.

partícula hacia las regiones de mayor intensidad del campo. Obsérvese que esta afirmación implica que el efecto es independiente del signo absoluto de la dirección del campo, como en este caso. Incluso, los campos que se alternan rápidamente (ca) pueden utilizarse para proporcionar un movimiento *unidireccional* a las partículas en suspensión.

Teoría formal Una partícula neutra pequeña en equilibrio dentro de un campo eléctrico estático experimenta una fuerza eléctrica neta, debida a la DEP, que se puede expresar como $F = (p \cdot \nabla)E$, donde p es el vector del momento dipolo y E es el campo eléctrico externo. Si la partícula es un dieléctrico simple y es polarizable en forma homogénea, lineal e isotrópica, el momento dipolo se puede expresar como $p = \alpha v E$, donde α es la polarizabilidad (escalar), v es el volumen de la partícula y E es el campo externo. Por consiguiente, la fuerza se expresa como

$$F = \alpha v (E \cdot \nabla)E = \frac{1}{2} \alpha v \nabla |E|^2 \quad (17-102)$$

Esta ecuación de fuerza puede utilizarse para calcular la fuerza en los sistemas modelo como una esfera dieléctrica ideal (constante dieléctrica relativa K_2) en un fluido dieléctrico ideal perfectamente aislante (constante dieléctrica relativa K_1). Por lo tanto, para una esfera dieléctrica ideal en un fluido dieléctrico ideal, la fuerza se puede expresar como

$$F = 2\pi a^3 \epsilon_1 K_1 \left(\frac{K_2 - K_1}{K_2 + 2K_1} \right) \nabla |E|^2 \quad (17-103)$$

(esfera dieléctrica ideal en un fluido ideal)

Explicación heurística Como se observa en la figura 17-41, la respuesta a la DEP de las partículas *reales* (en oposición al aislador perfecto) es bastante complicada. Se utilizará un ejemplo simple para considerar dicha respuesta. La fuerza es proporcional a la diferencia que existe entre las permitividades dieléctricas de la partícula y el medio circundante. Como una parte de la polarización en los sistemas reales está activada térmicamente, existe una respuesta retrasada que se muestra como un retraso de fase entre D , el desplazamiento dieléctrico, y E , la intensidad del campo eléctrico. Para tomar en cuenta lo anterior se puede reemplazar la constante dieléctrica simple (absoluta) ϵ por la constante dieléctrica compleja (absoluta) $\hat{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon' - i\sigma/\omega$ donde ω representa la frecuencia angular del campo aplicado. Por ejemplo, para el tratamiento de objetos esféricos, el reemplazo

$$F \propto \frac{\epsilon_1(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \rightarrow \text{Re} \left\{ \frac{\hat{\epsilon}_1(\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_1)}{\hat{\epsilon}_2 + 2\hat{\epsilon}_1} \right\} \quad (17-104)$$

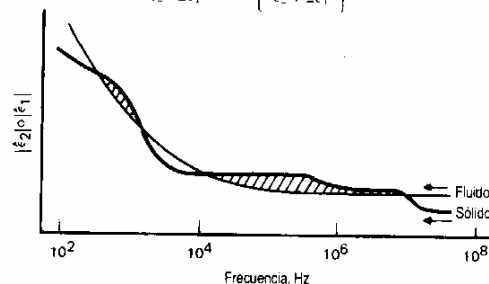


FIG. 17-41 La explicación heurística del espectro de frecuencia de la velocidad de recolección dielectroforética (DCR). Las curvas de los valores absolutos de las permitividades complejas del medio fluido y las partículas en suspensión se muestran que pasan cerca, pero no en forma totalmente coincidente en el intervalo de frecuencia del campo eléctrico aplicado. Cuando la permitividad (constante dieléctrica) de las partículas excede la del medio de suspensión, ocurre la recolección o "dielectroforesis positiva". En los intervalos de frecuencia en los que la permitividad de las partículas es inferior a la del medio de suspensión, no ocurre recolección en las regiones de mayor intensidad de campo. En su lugar, existe "dielectroforesis negativa", es decir, el desplazamiento de las partículas hacia las regiones de menor intensidad del campo.

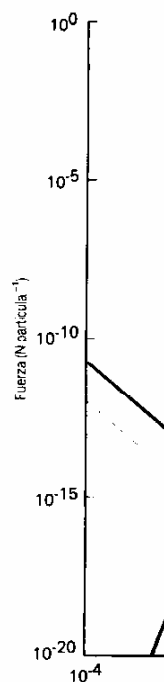


FIG. 17-42 Comparación ($F_{\max}$) en función del diámetro

se puede hacer, donde $\hat{\epsilon}$

Con esta expresión d

explicar la respuesta con

Una partícula como,

que tiene varios mecani

de la frecuencia y cont

partícula $|\hat{\epsilon}|$. La curva,

rentes mecanismos en e

son debidos a incremen

polarización de un líqui

circundante. Esta curva

constante, a una frecue

si (y por consiguiente $|\hat{\epsilon}|$

tanto, la partícula pued

campo, repelida de dich

pendiendo de la frecue

vas de la figura 17-53.

Limitaciones Es de

pequeño de la partícula

Para ello se considera la

la DEP y a la presión osm

al azar las partículas y ti

En la figura 17-42 se mu

lada para las condicione

ción del radio de la partí

pequeñas que pueden se

en el intervalo de 0.01 a

Otra limitación a cons

za de la DEP. Este fact

nsidad del campo. Obsér-
fecto es independiente del
omo en este caso. Incluso,
ca) pueden utilizarse para
a) a las partículas en sus-

queña en equilibrio dentro
una fuerza eléctrica neta,
to $\mathbf{F} = (\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{E}$, donde $\mathbf{p}$ es
po eléctrico externo. Si la
rizable en forma homogé-
se puede expresar como $\mathbf{p}$
lar), v es el volumen de la
puente, la fuerza se expre-

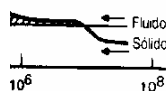
$$|\mathbf{E}|^2 \quad (17-102)$$

para calcular la fuerza en
trica ideal (constante die-
ideal perfectamente aisl-
lo tanto, para una esfera
al, la fuerza se puede ex-

$$|\mathbf{E}|^2 \quad (17-103)$$

en la figura 17-41, la res-
posición al aislador per-
ejemplo simple para consi-
cional a la diferencia que
la partícula y el medio cir-
los sistemas reales está
retrasada que se muestra
ziento dieléctrico, y $\mathbf{E}$, la
en cuenta lo anterior se
emple (absoluta) ϵ por la
 $\epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon' - i\sigma/\omega$ donde
o aplicado. Por ejemplo,
emplazo

$$\left. \begin{array}{l} \epsilon' \\ \epsilon'' \end{array} \right\} \quad (17-104)$$



de frecuencia de la veloci-
as de los valores absolutos
as partículas en suspensión
nente coincidente en el in-
c. Cuando la permitividad
medio de suspensión, ocu-
pa intervalos de frecuencia
a la del medio de suspen-
sion de campo. En su
desplazamiento de las par-
sapo.

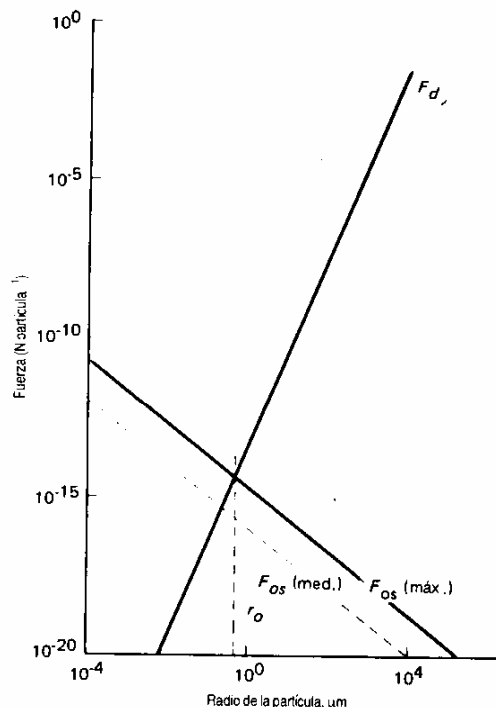


FIG. 17-42 Comparación de las fuerzas dielectroforética (F_d) y osmótica (F_{os}), en función del diámetro de partícula.

se puede hacer, donde $\hat{\epsilon}^*$ es el conjugado complejo de $\hat{\epsilon}$.

Con esta expresión de fuerza para los dieléctricos reales, es posible explicar la respuesta complicada de la DEP con ayuda de la figura 17-41.

Una partícula como, por ejemplo una célula viva, se puede suponer que tiene varios mecanismos diferentes de polarización, que dependen de la frecuencia y contribuyen a la polarización total efectiva de la partícula $|\hat{\epsilon}|$. La curva gruesa de la figura 17-41 muestra que los diferentes mecanismos en el escalonamiento descendente de la partícula son debidos a incrementos de frecuencia. La curva delgada muestra la polarización de un líquido simple homogéneo, que constituye el medio circundante. Esta curva es una función uniforme que se transforma en constante, a una frecuencia elevada. Como las curvas se cruzan entre sí (y por consiguiente $|\epsilon_2| = |\epsilon_1|$), ocurren varias respuestas. Por lo tanto, la partícula puede ser atraída hacia la región más intensa del campo, repelida de dicha región o no experimentar alguna fuerza, dependiendo de la frecuencia. El resultado neto será similar al de las curvas de la figura 17-53.

Limitaciones Es deseable tener una estimación del tamaño más pequeño de la partícula que se ve afectado en forma eficaz por la DEP. Para ello se considera la fuerza ejercida sobre una partícula, debida a la DEP y a la presión osmótica. Esta última fuerza de difusión colocará al azar las partículas y tiende a destruir el control ejercido por la DEP. En la figura 17-42 se muestra una gráfica de estas dos fuerzas, calculada para las condiciones prácticas y representativas, como una función del radio de la partícula. Se puede observar que las partículas más pequeñas que pueden ser manejadas en forma eficaz por la DEP están en el intervalo de 0.01 a 0.1 μm (100 a 1000 Å).

Otra limitación a considerar es el volumen que puede afectar la fuerza de la DEP. Este factor se puede controlar mediante el diseño de

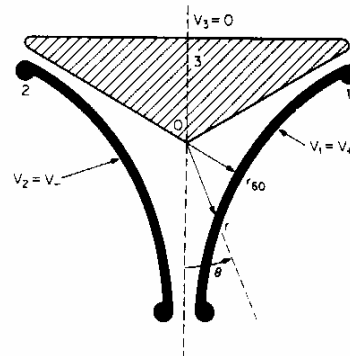


FIG. 17-43 Geometría práctica de un campo isomotivo, en la que se muestra el radio crítico que caracteriza a los electrodos isomotivos, r_{60} . El electrodo 3 está al potencial de tierra, en tanto que los electrodos 1 y 2 están a $V_1 = V_2 = V_+$ y $V_3 = -V_+$ respectivamente. Las caras internas de los electrodos 1 y 2 siguen $r = r_0$ [sen $(3\theta/2)]^{2/3}$ en tanto que el electrodo 3 forma un ángulo de 120° con la línea central.

los electrodos. Por ejemplo, considérense los electrodos de geometría cilíndrica. En la práctica, esto sería un cilindro con un alambre al centro, para proporcionar los dos electrodos. El campo en este sistema es proporcional a $1/r$. Por consiguiente, la fuerza de la DEP es $F_{DEP} \propto \nabla |\mathbf{E}|^2 \propto 1/r^3$ de tal manera que cualquier diferencia en la polarización de la partícula puede estar disimulada exclusivamente por las diferencias de posición en la fuerza. En el exterior del cilindro, la fuerza de la DEP puede ser demasiado pequeña para afectar en forma apreciable a las partículas. La forma más deseable del electrodo es aquella en la cual la fuerza es independiente de la posición dentro del campo no uniforme. Este sistema de electrodos "isomotivos" se muestra en la figura 17-43.

Aplicaciones de la dielectroforesis En los pasados 20 años, las aplicaciones de la DEP se han incrementado considerablemente, hasta el punto en el que se utiliza para el manejo y estudio de los materiales biológicos, coloidales y minerales. Los efectos de los campos eléctricos no uniformes se emplean para el manejo de los materiales en forma de partículas más a menudo de lo que generalmente se reconoce. Esto incluye la eliminación de partículas por "electrofiltración", la clasificación de mezclas o su inverso, el mezclado y la coalescencia de suspensiones. Además de estos efectos que incluyen los movimientos de traslación de las partículas, en algunos sistemas se aplican las fuerzas de orientación o torsión disponibles en los campos no uniformes. Un ejemplo bien conocido de esto último es la colocación de esmeril en los papeles de lija. Otros ejemplos de las industrias multimillonarias que dependen de la DEP son la xerografía y muchos otros procesos.

Una distinción clara entre la **electroforesis** (la acción de un campo sobre un objeto que transporta un exceso de cargas libres) y la **dielectroforesis** (la acción del gradiente del campo sobre objetos neutros) debe recordarse siempre.

Dielectrofiltración Un dielectrofiltro es un dispositivo que utiliza la acción de un campo eléctrico para ayudar a la eliminación y filtración de partículas de un medio fluido. Los dielectrofiltros tienen una ventaja muy obvia sobre los filtros mecánicos, ya que pueden eliminar partículas que son mucho más pequeñas que los canales de flujo en el filtro. En contraste, el filtro mecánico ideal debe tener todos sus pasajes más pequeños que las partículas a eliminar. La resistencia resultante al flujo puede ser una restricción para el empleo y consumirá energía, a menos que se utilice un fenómeno semejante a la dielectrofiltración.

En la dielectrofiltración se pueden utilizar (y a menudo se utilizan) tanto la electroforesis como la dielectroforesis durante su aplicación. El proceso físico preciso que predomina depende de varios parámetros

físicos del sistema y está determinado por factores, como, por ejemplo, la intensidad y la frecuencia del campo, la conductividad eléctrica y las constantes dieléctricas de los materiales presentes. A pesar de que estos factores necesitan atención constante para la operación óptima del dielectrofilo, esta tarea adicional está más que compensada por las ventajas de la dielectrofiltración, como son mayor capacidad y menor sensibilidad a los problemas de viscosidad, etc. Para operar el dielectrofilo en la modalidad predominantemente electroforética se requiere que el exceso de cargas libres de un signo o del otro se encuentre en la partícula. Las cargas necesarias pueden estar presentes en forma natural, como en una sol cargada o pueden implantarse en forma artificial, como, por ejemplo, mediante el paso de las partículas a través de una descarga tipo corona. En la actualidad se utiliza ampliamente la dielectrofiltración mediante la carga tipo corona, o sea la técnica de Cottrell en la que predomina la electroforesis.

A continuación se presenta un análisis de la electrofiltración, que trata básicamente con la modalidad dielectroforética. Véase la subsección siguiente "Procesos innovadores de separación sólido-líquido" para un examen de los procesos de electrofiltración que incluyen electroforesis.

Para operar el dielectrofilo (en la modalidad predominantemente dielectroforética) se debe evitar la presencia de cargas libres sobre las partículas. Si las partículas se cargan durante la operación, puede ocurrir un ciclo de cargas y descargas alternadas, en el cual las partículas se desplazan de uno a otro electrodo. Esto puede ocurrir si se utilizan campos estáticos o de muy baja frecuencia. Por este motivo, los efectos tipo corona y similares pueden causar problemas y, a menudo, es necesario reducirlos al mínimo. Para estar seguros de ello, la fuerza de la DEP debe ser proporcional al campo aplicado [en realidad, a $V(E)^2$], pero los campos muy intensos pueden producir problemas como la inyección de carga. Para una operación óptima es necesario llegar a una situación de compromiso entre tener un valor de $V(E)^2$ tan bajo que las fuerzas de la DEP sean insuficientes para una operación confiable y tener un valor de E tan elevado que las descargas (p. ej., tipo corona) interfieran con la operación confiable del dielectrofilo. En un medio aislante, como, por ejemplo, aire o hidrocarburos líquidos, se prefiere operar con campos que varían entre 10 y 10 000 V/cm. En un medio más conductor, como, por ejemplo, agua, acetona o alcohol, por lo general se prefiere operar con campos más bajos, del orden de 0.01 a 100 V/cm. Los intervalos más elevados del campo, citados antes, pueden ser inadecuados si están presentes cambios bruscos en la conductividad.

Otro factor de importancia en la dielectrofiltración es la necesidad de tener el efecto de la DEP firmemente operativo sobre *todas* las porciones del fluido que pasan. Pasar por alto este factor es la causa más común de una dielectrofiltración incompleta. Un buen diseño del dielectrofilo recalcará este punto crucial. Desde el punto de vista numérico, considérese el factor esencial del campo para la fuerza de la DEP, o sea, $V(E_0)^2$. Cerca de los puntos agudos, por ejemplo, E , el campo eléctrico varía con la distancia radial r como $E \propto r^{-2}$, por consiguiente, el factor de fuerza de la DEP varía como $V(E)^2 \propto r^{-5}$. En las cercanías de las fuentes de la "línea" agudas, por ejemplo, las orillas de las placas de los electrodos, $E \propto r^{-1}$ y por lo tanto $V(E)^2 \propto r^{-3}$. Si la distancia varía en un factor igual a 4 de la fuente eficaz del campo, en estos casos debe esperarse que la fuerza de la DEP se debilite en un factor de 1024 o 64, respectivamente, para la fuente del punto y la de la línea. El asunto es aún más problemático cuando se utilizan dieléctricos con torcedura o enrollamiento del campo (definidos posteriormente), para lograr la máxima filtración. En este caso, el material de torcedura del campo está hecho para producir campos dipolos similares a los que induce el campo eléctrico aplicado. Si nos preguntamos cómo varía el factor crítico $V(E)^2$ con la distancia que lo separa de dicho dipolo, descubrimos que como el campo E_d en un dipolo varía aproximadamente en función de r^{-3} , puede esperarse que $V(E)^2$ varíe en función de r^{-7} . Por consiguiente, es muy importante que las partículas que se deben eliminar del fluido pasen muy cerca de la superficie del material de torcedura del campo, o de otro modo no se podrán manejar en forma eficaz. Obviamente, es muy difícil mantener un tratamiento exitoso y unifor-

me de la dielectrofiltración del fluido que pasa a través de regiones con tan amplias variantes. Los problemas se pueden reducir al mínimo al asegurarse de que todos los elementos del fluido pasen cerca de esas fuentes de campos en el dielectrofilo. En la práctica, esto se logra mediante la construcción del electrofilo a partir de un ensamble de electrodos altamente atenuados, o bien mediante un conjunto de electrodos metálicos relativamente sencillos y muy espaciados, entre los que se coloca un ensamble de material dieléctrico sólido finamente dividido que tenga una permitividad compleja diferente a la del fluido a tratar. El dieléctrico sólido (fibras, esferas, pedacitas) sirve para producir campos no uniformes o **torceduras del campo**, que atraen las partículas a filtrar. Al tratar fluidos con una baja constante dieléctrica, como, por ejemplo, aire o hidrocarburos fluidos, se ven los materiales de torcedura o enrollamiento del campo, como bolas de cerámica sinterizada, rejillas de fibra de vidrio, espuma de poliuretano de malla abierta, alúmina, pedacitas o partículas de $BaTiO_3$.

Un ejemplo de dielectrofilo práctico que utiliza los dos aspectos descritos, es decir, electrodos agudos y material dieléctrico de relleno para el enrollamiento del campo, es el que aparece en la figura 17-44 [H. J. Hall y R. F. Brown, *Lubric. Eng.*, 22, 488 (1966)]. Este dielectrofilo se utiliza con fluidos hidráulicos, aceites combustibles y lubricantes, aceites para transformador, lubricantes y diferentes fluidos de las refineras. Los datos de rendimiento se citan en la figura 17-45. Debe observarse que, en opinión de Hall y Brown, la acción del dielectrofilo es "electrostática" debida a las cargas libres en las partículas dispersadas en los líquidos. Sin embargo, en opinión del autor de esta subsección, en este caso operan tanto la electroforesis como la dielectroforesis, pero el mecanismo predominante es el de la DEP, en el cual las partículas neutras se polarizan y son atraídas a las regiones de mayor intensidad del campo.

Otro ejemplo del empleo comercial de la DEP está en la clasificación de los polímeros [A. N. Wennerberg, Patente U.S. Núm. 2 914 453, 1959; transferida a Standard Oil Company (Indiana)]. En este caso se utilizaron potenciales de ca o cc, mientras se pasaban las suspensiones a clarificar, a través de regiones con una razón de área respecto al área del electrodo de 10:1 o 100:1 y con campos del orden de 10 kV/cm. Para mejorar considerablemente la filtración, como es de esperarse para la DEP, se observaron torceduras del campo producidas por la presencia de varios dieléctricos sólidos. La filtración de polímeros fundidos o disueltos para liberarlos de cantidades objetables de residuos de catalizador es más eficaz si un material dieléctrico sólido

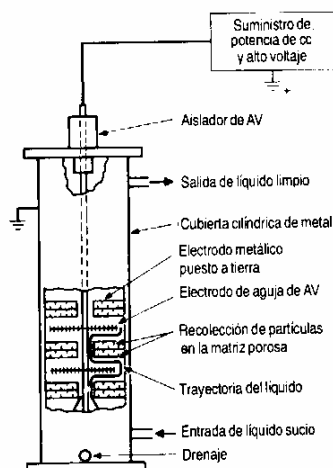


FIG. 17-44 Diagrama que muestra la función de un limpiador electrostático de líquido.

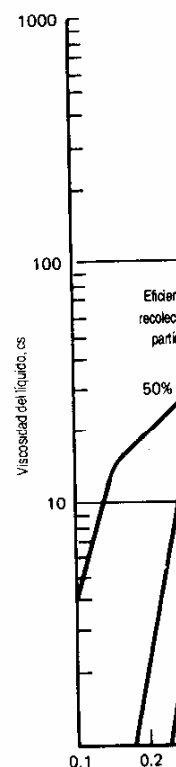


FIG. 17-45 Datos de rendimiento de líquido con alta viscosidad.

está presente entre la atapulguita, gel de sílice de la filtración a noción del color se campo aplicado. Se elimina de 4 a 10 veces de la DEP. Resultado Yaniv y Zimmels, *F. Polonia*, 83-105 (1959).

Los casos citados de líquidos; ah dielectrofiltración de los filtros de aire. Se puede mejorar en la operación. Se ven cantidades mínimas también son muy relectado las partículas el medio filtrante, arrastre.

Se puede definir filtración de gas, o que es igual a la razón que se pueden manejar en forma eficaz. Obviamente, es muy difícil mantener un tratamiento exitoso y unifor-

través de regiones con i reducir al mínimo al o pasen cerca de esas práctica, esto se logra tir de un ensamble de e un conjunto de elec- espaciados, entre los rico sólido finamente iferente a la del fluido acería) sirve para pro- ampo, que atraen las constante dieléctrica, , se ven los materiales solas de cerámica sin- poliuretano de malla O₃. iliza los dos aspectos dieléctrico de relleno ece en la figura 17-44 l (1966)). Este dielec- es combustibles y lue- s y diferentes fluidos tan en la figura 17-45. n, la acción del dielec- ibres en las partículas inión del autor de esta orosis como la dielec- i de la DEP, en el cual a las regiones de ma-

IP está en la classifica- nte U.S. Núm. 2 914 [Indiana)]. En este ca- se pasaban las suspen- zón de área respecto npos del orden de 10 ación, como es de es- fel campo producidas a filtración de polime- tidades objetables de rial dieléctrico sólido

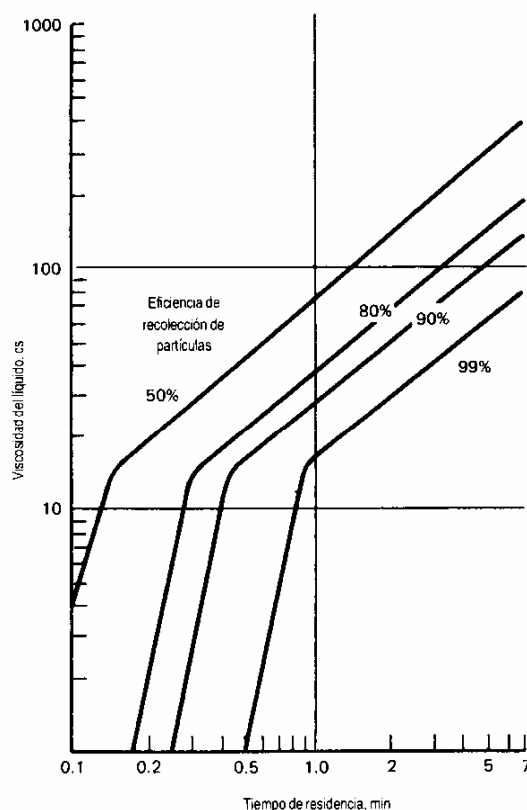


FIG. 17-45 Datos de rendimiento para un limpiador electrostático característico de líquido con alta eficiencia.

está presente entre los electrodos. Dicho material puede ser arcilla de atapulgita, gel de sílice, tierra de Fuller, alúmina o bauxita. La eficacia de la filtración a través de estos sólidos de absorción para la eliminación del color se mejora considerablemente por la presencia de un campo aplicado. Se informa que una cantidad determinada de arcilla elimina de 4 a 10 veces más color que el que se eliminaría en ausencia de la DEP. Resultados similares fueron informados por Lin *et al.* [Lin, Yaniv y Zimmels, *Proc. XIIIth Int. Miner. Process. Congr.*, Wrocław, Polonia, 83-105 (1979)].

Los casos citados son ejemplos del empleo de la DEP para la filtración de líquidos; ahora se analizará el uso de la DEP como ayuda en la dielectrofiltración de gases. Fielding *et al.* observan que la eficacia de los filtros de aire con fibra de vidrio de alta calidad se ve considerablemente mejorada, en un factor de 10 o más, si se incorpora la DEP en la operación. Se requiere muy poca corriente o potencia y se obtienen cantidades mínimas de ozono. Los requerimientos del tipo corona también son muy reducidos. La fuerza de la DEP, una vez que ha recolectado las partículas, continúa su acción sobre las ya asentadas en el medio filtrante, mejorando su adhesión y reduciendo al mínimo el arrastre.

Se puede definir el grado en que la DEP incrementa la eficacia de la filtración de gas, o sea, el factor de aumento dielectroforético (DAF), que es igual a la razón de los volúmenes de aerosol y de gas cargado que se pueden limpiar en forma eficaz en el filtro, con y sin la aplicación de voltaje. Por ejemplo, la aplicación de 11 kV/cm dio un valor

TABLA 17-30 Aumento de la filtración por dielectroforesis de un aerosol líquido*

Velocidad del aire, cm/s	DAF a			
	2 kV	3.5 kV	5 kV	7 kV
Aerosol con partículas de ftalato de dioctilo de 0.3 µm de diámetro				
3	8	19	95	330
6	3	13	39	120
9	3	11	28	100
15	2	6	13	42
20	2	5	9	27
28	2	4	6	14
39	2	3	4	9
50	1	2	3	6
Aerosol con partículas de ftalato de dioctilo de 1.0 µm de diámetro				
3	30	110	300	1100
6	6	3	95	360
9	4	18	50	170
15	3	10	20	50
20	2	6	13	35
28	2	4	8	18
39	2	3	5	11
50	1	2	3	7
Aerosol de ceniza volátil				
6	10	30	80	
10	8	30	80	
14	5	20	40	
20	4	10	30	70
35	3	7	10	20
45	1	2	6	
53	1	2	7	10

* El factor de aumento dielectroforético DAF se midió experimentalmente en función de la velocidad del aire y el voltaje aplicado, en un filtro de fibra de vidrio (HP-100, Farr Co.). Cf. Fielding, Thompson, Bogardus y Clark, *Dielectrophoretic Filtration of Solid and Liquid Aerosol Particles*, Prepr. 75-32.2, 68th ann. meet. Air Pollut. Control Assoc., Boston, junio, 1975.

del DAF de 30, para partículas de ftalato de dioctilo en aire con un diámetro de 1 µm, lo cual implica que la penetración del filtro de vidrio se reduce treinta veces mediante la aplicación de un campo de 1100 kV/m. Resultados similares se obtuvieron al utilizar ceniza volátil "estándar" suministrada por el Air Pollution Control Office perteneciente a la U. S. Environmental Protection Agency. En la tabla 17-30 y la figura 17-46 aparecen los datos obtenidos para varios aerosoles probados. La relación $DAF = kV^2/v$ se mantiene aproximadamente para cada aerosol. En este caso, el factor de aumento DAF producido por la dielectrofiltración depende de una constante K, característica del material, respecto al cuadrado del voltaje aplicado y el inverso de la velocidad de flujo volumétrico v a través del filtro.

Vale la pena observar que en el caso del filtro para aire descrito antes, la DEP sirve como un aumento, en lugar de ser un mecanismo exclusivo, para la eliminación de las partículas. Un aspecto característico del filtro dielectroforético de gas es que la fuerza de la DEP es máxima cuando las partículas están en o sobre la superficie de la fibra.

Esto hace que los depósitos se retengan fuertemente gracias a este mecanismo especial de filtración y, en consecuencia, contrasta en forma importante con los otros tipos de filtros de gas, en los que el mecanismo de filtración deja de actuar después de la captura de las partículas. Especialmente en el caso de los tradicionales mecanismos electrostáticos, que incluyen exclusivamente atracción de las cargas, la simple alternancia de la carga en la partícula, por ejemplo, causada por la conducción normal, a menudo produce la interrupción de la operación del filtro, por repulsión de la partícula desde el electrodo de contacto. Por otra parte, la filtración mecánica depende de la acción de captura accidental de las partículas o de las fuerzas de van der Waals, etc., para retener las partículas. La elevada eficiencia que se puede obtener con los electrofiltros sugiere un empleo más amplio.

ministro de
encia de co
lto voltaje
+
N
ido limpio
drica de metal
láico
a
aguja de AV
le partículas
orosa
il líquido
uido sucio
limpiador electrostático

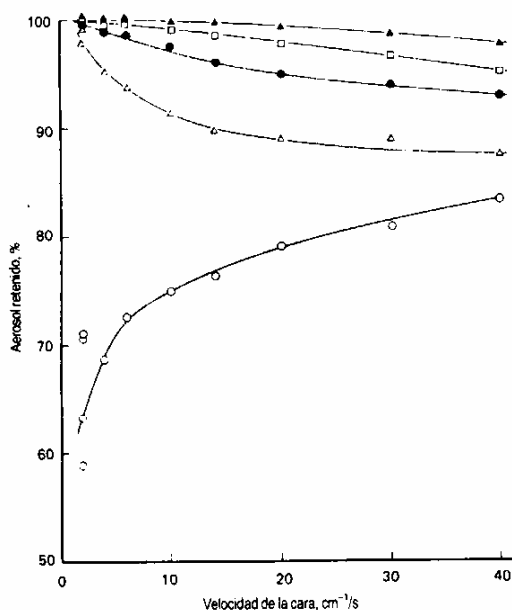


FIG. 17-48 Eficiencia de un electrofiltro, en función de la velocidad de flujo de gas, a 5 voltajes diferentes. Materiales del experimento: partículas de dioctil ftalato en aerosol con 1 μm de diámetro; filtro de fibra de vidrio. Símbolos: $\circ$, sin aplicar voltaje; Δ , 2 kV; $\bullet$, 3.5 kV; $\square$, 5 kV; $\blacktriangle$, 7 kV. [After Fielting et al., *Dielectrophoretic Filtration of Solid and Liquid Aerosol Particulates*, Prepr. 75-32.2, 68th ann. meet., Air Pollut. Control Assoc., Boston, junio, 1975.]

Clasificación de las partículas Las técnicas de la DEP se pueden aplicar también a la clasificación y separación de partículas de muchas clases. Las separaciones basadas en la DEP dependen de las diferencias en la polarizabilidad de las partículas, que puede ser útil cuando los métodos magnéticos, la filtración mecánica o las separaciones basadas en la densidad no son eficaces.

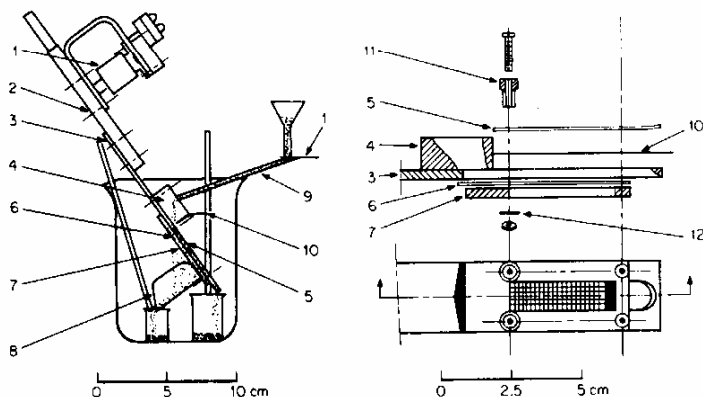


FIG. 17-47 Diagrama del separador inventado por Verschure e IJst: 1) vibrador variable, 2) base del vibrador (cloruro de polivinilo rígido), 3) cuerpo del separador (Perspex), 4) túnel del separador (Perspex), 5) electrodo superior (cobre), 6) electrodo de malla (malla de cobre de 0.75 mm), 7) placa de sujeción (Perspex), 8) rampa (Mylar), 9) rampa del alimentador, 10) hoja de aislamiento, 11) buje (Teflón) y 12) anillo (Teflón).

Black y Hammond utilizaron la DEP para la separación de productos biológicos. Las separaciones se realizaron en disolventes orgánicos no polares, con una mezcla de fosfátidos y micelas de frijol de soja y también en una mezcla de esporas muertas de bacterias y células muertas de bacterias vegetales. En este proceso intermitente, la cámara de los electrodos se llena con la mezcla, se aplica el campo y se extraen partes separadas.

Verschure y IJst [*Nature*, 211, 619 (1966)] desarrollaron un método mejorado para la separación continua de las partículas, que utiliza rejillas para producir el campo eléctrico no uniforme. Este separador, mostrado en la figura 17-47, consta de dos electrodos paralelos espaciados 3 mm. A los electrodos se suministran entre 0 y 2 kV a 50 Hz. El electrodo superior es una placa de metal, aislada con Mylar (politereftalato de etileno), para evitar cortocircuitos. El electrodo inferior es una rejilla que produce un campo no uniforme y permite que las partículas pasen a través de ella. Cuando están en operación, los electrodos están inmersos en un medio líquido, con la constante dieléctrica adecuada. La mezcla de mineral se introduce entre los electrodos por medio de un vibrador. Si el líquido se escoge de tal manera que su constante dieléctrica se encuentre entre la de los minerales, las partículas con una constante dieléctrica más elevada tienden a formar cadenas y se quedan entre los electrodos, para ser transportadas después a un colector. Las partículas con constante dieléctrica más baja pasan a través del electrodo de rejilla hacia otro colector. Este aparato se utiliza para la separación de mezclas de minerales pulverizados: 1) nigerita, casiterita y columbita-tantalita, y 2) biotita y astrofilita. El medio líquido para la primera separación es diftalato de *n*-butilo, en tanto que para la segunda se utiliza una mezcla de 2:3 de alcohol butílico y keroseno. Se obtienen buenas separaciones de ambas mezclas después de varios pasos.

Pohl y Plymale [*J. Electrochem. Soc.*, 107, 386 (1960)] desarrollaron un separador continuo en el que se utiliza la geometría del electrodo isomotivo. En este separador, mostrado en las figuras 17-48 y 17-49, las partículas se pasan entre los electrodos mediante un vibrador. Los electrodos están colocados con una pendiente bastante grande y ligeramente torcidos (1 a 6°) sobre el eje longitudinal. En el extremo inferior del electrodo existen dos compuertas de salida. Las partículas más polares tienden a ser empujadas contra la fuerza de gravedad y salen por la compuerta superior, mientras que las partículas menos polares salen por la compuerta inferior.

Durante la operación, los electrodos están sumergidos en un medio líquido, la mezcla de minerales se alimenta entre los electrodos por medio de un vibrador y los electrodos se hacen vibrar en forma separada, para que las partículas descendan. A los electrodos se aplica un

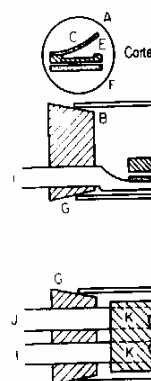


FIG. 17-48 Diagrama de electrodos contorneados para la separación dieléctrica; C, electrodo contorneado en una ranura planificada; F, electrodo de la alimentación, cobre; K, aguja (Reimpreso con permiso)

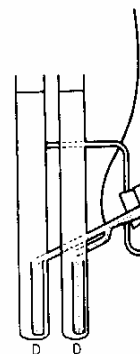


FIG. 17-49 Diagrama de un separador con electrodos contorneados; E, tolva de abastecimiento; F, tolva de abastecimiento; G, tolva de abastecimiento; H, tolva de abastecimiento; I, tolva de abastecimiento; J, tolva de abastecimiento; K, tolva de abastecimiento; L, tolva de abastecimiento; M, tolva de abastecimiento; N, tolva de abastecimiento; O, tolva de abastecimiento; P, tolva de abastecimiento; Q, tolva de abastecimiento; R, tolva de abastecimiento; S, tolva de abastecimiento; T, tolva de abastecimiento; U, tolva de abastecimiento; V, tolva de abastecimiento; W, tolva de abastecimiento; X, tolva de abastecimiento; Y, tolva de abastecimiento; Z, tolva de abastecimiento.

voltaje que varía en selección una con la de una de las partículas que las partículas o líquido no experimenta campo y, en consecuencia cooperativo (de la I)

Este aparato se utiliza Recientemente, para la separación de color ámbar y cristales entre 20 y 140 milla difenil sulfona. menos polar. Por o ción continua de va

separación de productos disolventes orgánicos de frijol de soja le bacterias y células intermitente, la cámara aplica el campo y se

desarrollaron un método de partículas, que utiliza resina. Este separador, rodos paralelos espacados 0 y 2 kV a 50 Hz. El con Mylar (politereftalato de etileno) electrodos inferior es permite que las partículas, los electrodos tanto dieléctrica ados electrodos por manera que su constante las partículas con una ar cadenas y se que-lespués a un colector. asan a través del elec-e utiliza para la sepa-) nigerita, casiterita y dio líquido para la pri-que para la segunda aeroseno. Se obtienen s de varios pasos.

6 (1960)) desarrolla- geometría del elec- n las figuras 17-48 y s mediante un vibra-iente bastante grande adinal. En el extremo salida. Las partículas fuerza de gravedad y partículas menos po-

tergidos en un medio re los electrodos por ibrar en forma sepa- electrodos se aplica un

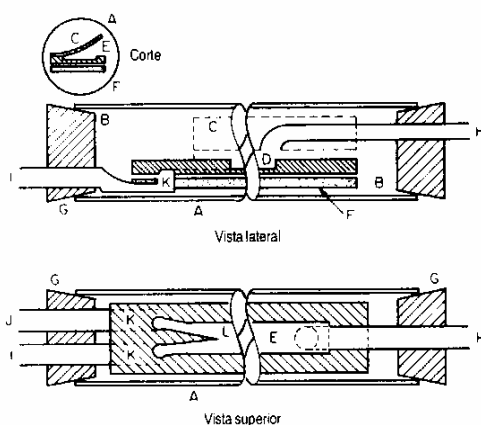


FIG. 17-48 Diagrama esquemático de una celda isotomiva para separaciones dielectroforéticas continuas: A, pared exterior de vidrio de la celda; B, líquido dieléctrico; C, electrodo superior curvo de bronce; D, partículas sólidas que descansan en una ranura plana de la placa aisladora de Teflón; E, placa de Teflón, ranurada; F, electrodo inferior plano de bronce; G, tope de neopreno; H, entrada de la alimentación, cobre; I, tubo inferior de salida, cobre; J, tubo superior de salida, cobre; K, agujeros de salida y L, corte divisor de la ranura en Teflón. (Reimpreso con permiso del editor, The Electrochemical Society, Inc.)

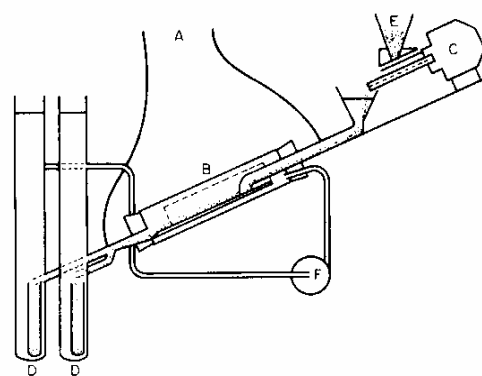


FIG. 17-49 Diagrama esquemático de la operación de una celda isotomiva: A, fuente de alto voltaje; B, celda isotomiva; C, vibrador; D, recolectores de polvo; E, tolva de abastecimiento de la mezcla de polvo y F, bomba. (Reimpreso con autorización del editor, The Electrochemical Society, Inc.)

voltaje que varía entre 0 y 2 kV a 60 Hz. Se ha descubierto que si se selecciona una constante dieléctrica del medio líquido muy cercana a la de una de las partículas, se mejora la eficiencia de la separación, ya que las partículas con una constante dieléctrica eficaz cercana a la del líquido no experimentan la fuerza ejercida por la DEP, no deforman el campo y, en consecuencia, no se ven afectadas por el comportamiento cooperativo (de la DEP mutua) de las otras partículas.

Este aparato se utiliza para separar muchas mezclas de minerales. Recientemente, Terry y Pohl utilizaron un aparato similar para demostrar la separación de vidrios comerciales. Se utilizaron vidrios verdes, color ámbar y cristales claros con diámetros de partícula que variaron entre 20 y 140 mallas. El líquido de apoyo fue biciclohexil, que contenía difenil sulfona. El vidrio verde fue el más polar y el cristal claro el menos polar. Por otra parte, también se obtuvo fácilmente la separación continua de varias mezclas (véase la Fig. 17-50).

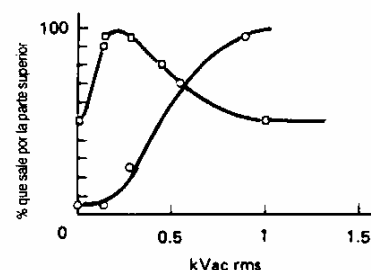


FIG. 17-50 Comportamiento de la mezcla de partículas de dicromato de sodio y dióxido de titanio (rutilo) en una celda isotomiva. Símbolos: □, porcentaje de rutilo en el polvo que sale por la parte superior; ○, porcentaje de polvo total, que sale por la parte superior.

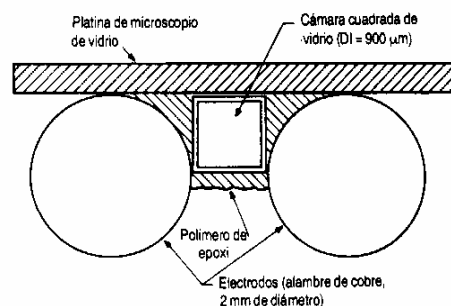


FIG. 17-51 Vista de la sección transversal de una cámara con flujo continuo, en la que se muestra el arreglo de la cámara cuadrada y los electrodos de alambre. Para convertir micrómetros en pies, multiplíquese por 3.281×10^{-6} ; para convertir milímetros en pies, multiplíquese por 3.281×10^{-3} .

Por consiguiente, se ha demostrado la separación continua de minerales por DEP en medios fluidos de baja conductividad, que, en apariencia, está lista para aplicaciones más amplias. Sin embargo, la separación de partículas biológicas en medios acuosos más conductores es un problema más difícil, por las limitaciones necesarias para mantener la viabilidad de las células vivas. Estas limitaciones incluyen el empleo de un medio acuoso suelto, bajos niveles específicos de polvo y pequeñas dimensiones de la cámara de flujo.

Pohl y Kaler (*Cell Biophys.*, 1, 15-28 (1979)) informaron sobre la clasificación continua de mezclas de células vivas. Sus aparatos (Fig. 17-51 y 17-52) se caracterizan por una corriente central de células, rodeada por una corriente que la cubre. Esto permite que las células se desvíen hacia la región del campo más intenso, o lejos de ella.

Las células vivas son más complicadas que las partículas inanimadas y, en consecuencia, tienen una DEP más complicada, al graficarla contra las respuestas de frecuencia. En la figura 17-53 aparece la respuesta de la DEP (DCR) para varias especies diferentes de organismos unicelulares, medida en un intervalo amplio de frecuencias. Como se puede observar, el espectro resultante para cada especie es distinto. El espectro de la DEP refleja no sólo los tipos de células, sino también los cambios en las condiciones fisiológicas de un tipo determinado. Por ejemplo, se han logrado separaciones o distinciones de células con dieta diferente y aquellas que difieren en edad, tratamiento químico o fisiología (p. ej., las hemofílicas y las normales). Se pueden rastrear los cambios en el ciclo de reproducción utilizando una técnica unicelular. La separación biológica mediante la DEP se ha convertido en una herramienta poderosa y sutil.

utilizada en los procesos convencionales de filtración de la lechada o suspensión. La filtración disminuye al atribuir directamente la creciente resistencia cuando se incrementa la velocidad de filtración. Para evitar precedida de un preaguado, para incrementar la velocidad de filtración. Esto se puede hacer en vez de directo al filtro se conoce como filtración tangencial con el medio filtrante, que se conoce como filtración convencional. La filtración convencional un 17-54 se comparan

se obtienen con la filtración convencional, permitiendo que se encuentren coloidales y/o con microporos (Henry, a velocidad de filtra-

La filtración convencional sobre la fil-

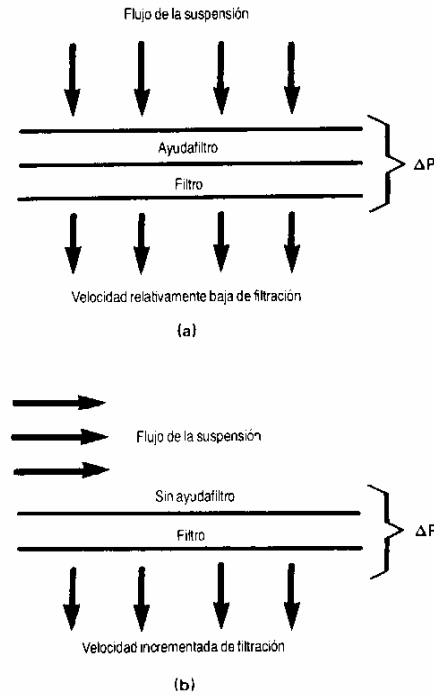


FIG 17-54 Comparación de la filtración convencional y de flujo transversal. a) Filtración convencional. b) Filtración con flujo transversal, para minimizar la acumulación de partículas sobre la superficie del filtro.

- La velocidad de filtración no se ve afectada en forma significativa por la diferencia de densidad en el medio de suspensión de las partículas.
- La acumulación de partículas en la superficie del filtro se minimiza; es decir, se obtienen altas velocidades de filtración.
- No se requiere la adición de aditivos, como, por ejemplo, agentes floculantes.
- No se requiere adición de ayuda filtro. Esto es especialmente importante cuando se desea minimizar la contaminación del producto sólido.

Estas ventajas se obtienen a costa de la energía. Es necesario suministrar la energía de bombeo requerida para desplazar la suspensión en forma tangencial al medio filtrante, además de la energía requerida para suministrar la fuerza impulsora de diferencial de presión para la filtración.

Teoría En general, el flujo de filtración J , [m/s (gal/ft²-día)] se puede expresar por medio de la siguiente ecuación de resistencia:

$$J = \Delta P / R_t \quad (17-105)$$

donde la resistencia total R_t (N·s/m³), se expresa en función de la resistencia de película R_f , la resistencia del medio R_m y la resistencia de la torta R_c :

$$R_t = R_f \Delta P + R_m + R_c \quad (17-106)$$

La resistencia de la película se multiplica por la fuerza impulsora de presión porque, en caso de que el control lo ejerza la película, el flujo debe ser independiente de esta fuerza de impulso. La definición de las resistencias de la torta y el medio incluye los espesores correspondientes del medio y la torta. Como la CCF es un proceso inherente a régimen permanente, estos espesores permanecen constantes para un

sistema dado. No hay ventaja en la definición de estas resistencias separadas de sus espesores. Más adelante se analizará la resistencia de la película, representada por la polarización y la migración radial de las partículas. En la Secc. 19 se encuentra un análisis de la teoría de la filtración convencional.

Polarización de las partículas La acumulación de partículas sobre la superficie del medio filtrante produce una resistencia importante a la filtración. El desplazamiento tangencial de la lechada minimiza la acumulación de partículas, pero no la elimina completamente; en la mayor parte de los casos se forma una capa de sólidos. Dependiendo de la naturaleza del medio filtrante y de la suspensión a concentrar, esta polarización puede reducir la velocidad de filtración y/o alterar las características aparentes de rechazo de las partículas del medio filtrante.

La polarización del filtro ocurre porque las partículas son transportadas a la superficie por el líquido y se retienen ahí, mientras que el líquido pasa a través del medio. En dirección perpendicular al medio filtrante se establece un gradiente de concentración de sólidos retenidos, que regresan a la corriente masiva por un mecanismo de difusión (movimiento browniano). Esta polarización de las partículas se puede controlar al variar la velocidad de flujo tangencial al medio filtrante, porque este flujo promueve la difusión de regreso a la corriente masiva. En el régimen permanente, el flujo total de material hacia la membrana está equilibrado exactamente por el flujo de material, debido a la retrodifusión hacia la corriente masiva (véase la Fig. 17-55). El macro-soluto análogo, es decir, la concentración de la polarización, se ha estudiado ampliamente para los casos de ósmosis inversa y ultrafiltración. A pesar de que la polarización de las partículas es semejante a la concentración de la polarización, la teoría relacionada con la polarización de las partículas no está bien desarrollada. Las ecuaciones de flujo que se presentan en los párrafos siguientes se aplican cualitativamente, tanto a la polarización de la concentración como de las partículas.

Se ha definido [Blatt, Dravid, Michaels y Nelson, "Solute Polarization and Cake Formation in Membrane Ultrafiltration: Causes, Consequences and Control Techniques," en Flinn (ed.), *Membrane Science and Technology*, Plenum Press, New York, 1970] una ecuación que relaciona la velocidad de filtración con la concentración. Esta relación está dada por

$$J_c = (D/\delta) \ln (C_s/C_b) \quad (17-107)$$

donde J_c representa la velocidad de filtración o el flujo de filtrado debido a la polarización de la concentración; D es el coeficiente de difusión, m²/s; δ es el espesor de la capa límite, m; y C_s y C_b son la concentración saturada del material a concentrar y la concentración de la corriente masiva, respectivamente.

Si se reemplaza la razón D/δ por el coeficiente de transferencia de masa de la película k , las ecuaciones que describen este coeficiente de transferencia de masa muestran que el flujo de filtrado se incrementa en función de la velocidad del fluido o la de corte. La naturaleza de la mecánica del fluido en el módulo de filtración determina este coeficiente de transferencia de masa. Dicho coeficiente para desarrollar flujo laminar está dado por la expresión

$$\frac{k d_h}{D} = 1.86 (N_{Re})^{1/3} (N_{Sc})^{1/3} \left(\frac{d_h}{L} \right)^{1/3} \quad (17-108)$$

donde d_h representa el diámetro hidráulico; N_{Re} es el número de Reynolds, basado en el diámetro hidráulico, $d_h V_1 \rho / \mu$; N_{Sc} es el número de Schmidt ($\mu / \rho D$); V_1 es la velocidad axial y L es la longitud de la celda. Se ha sugerido [Henry, "Cross Flow Filtration", en Li (ed.), *Recent Developments in Separation Science*, vol. 2, CRC Press, Cleveland, 1972] que el flujo de filtrado J_c debe ser una función exponencial de la velocidad de corte γ . Los requerimientos de circulación para obtener una velocidad de corte determinada se pueden reducir, en forma sustancial, al utilizar canales delgados de flujo en el módulo de filtración, porque la velocidad de corte es inversamente proporcional a la profundidad o diámetro del canal, para una velocidad constante del fluido.

El grado de dependencia del coeficiente de transferencia de masa con respecto a la velocidad de circulación para sistemas de macrosolutos y solutos disueltos (ultrafiltración y ósmosis inversa) es propor-

densatisfacer mediante las configuraciones de filtros que incluyen canales estrechos de flujo.

Las configuraciones convencionales del equipo de ultrafiltración se pueden adaptar para utilizarse en la filtración con flujo transversal. Esto es especialmente adecuado para los sistemas tubulares con flujo turbulento. Los sistemas citados se pueden describir como un flujo de suspensión que pasa a través de un tubo poroso. Los módulos de filtración que utilizan esta configuración suelen ser similares a los intercambiadores de calor de cubierta y tubos, en donde la suspensión se alimenta por el lado del tubo y el filtrado se extrae por el lado de la cubierta. Se han propuesto varios sustratos porosos para la filtración de suspensiones de partículas con diámetros micrométricos y submicrométricos, e incluyen los tubos de cerámica porosa, los metales porosos y las chaquetas de manguera para incendio [Zhevnovaty, *Int. J. Chem. Eng.*, **4**(1), 125 (1964); y Dahlheimer, Thomas y Kraus, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **9**(4), 566 (1970)]. El diámetro promedio del poro de estos materiales varía entre 0.2 a 50 μm . Los sustratos de cerámica y metal porosos ofrecen una buena estabilidad a la temperatura, la presión y los agentes químicos, en comparación con la mayor parte de las membranas de polímero. Sin embargo, son más susceptibles al taponamiento y la filtración profunda. La estabilidad estructural en dos direcciones de muchos sustratos porosos permite el retrolavado del medio filtrante. En general, esto no es posible en las membranas de ultrafiltración o con microporos homogéneos.

Otra configuración posible para la CFF incluye el empleo de elementos rotatorios en un recipiente estacionario. La lechada fluye a través de un elemento giratorio, mientras que el filtrado fluye a través del medio filtrante y sale por el eje hueco del elemento giratorio. La acción centrífuga y el corte del fluido ayudan a la eliminación de la torta. Svarovsky [Chem. Eng., **86**(16), 73 (1979)], en un artículo de revisión, comenta los diferentes diseños de los filtros rotatorios "dinámicos" (Fig. 17-56). La configuración del filtro que se muestra en la figura 17-56a permite que el filtrado pase a través de las dos superficies de

filtración, es decir, la estacionaria y la giratoria. La productividad se incrementa de 5 a 25 veces en comparación con los filtros convencionales para un contenido determinado de humedad, en la suspensión final, lo que se garantiza para estos filtros. La productividad se determina con base en la masa de torta seca producida por unidad de tiempo y área de filtración. Otra versión del filtro dinámico, en la que los rotores sólo actúan para proporcionar las fuerzas de corte necesarias para la eliminación de la torta (Fig. 17-56b) está disponible comercialmente.

ELECTROFILTRACIÓN CON FLUJO TRANSVERSAL

REFERENCIAS GENERALES: Henry, Lawler y Kuo, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **23**(6), 851 (1977). Kuo, Ph.D. dissertation, West Virginia University, 1978.

Concepto del proceso La aplicación de un campo eléctrico directo con polaridad adecuada en la filtración causa una migración neta de las partículas cargadas lejos del medio filtrante. Esta migración electroforética evita la formación de la torta y la consecuente reducción del rendimiento del filtro. Un beneficio adicional obtenido del campo eléctrico impuesto es el flujo electroosmótico. La presencia de este flujo en la membrana y en cualquier acumulación de partículas puede mejorar aún más la velocidad de filtración. El concepto de utilizar un campo eléctrico aplicado de esta manera se conoce como electrofiltración (Bier, *Electrophoresis*, vol. I, Academic, New York, 1959). (NOTA: El proceso de electrofiltración con flujo transversal descrito aquí incluye la transferencia de las partículas por electroforesis en vez de por dieléctroforesis. Véase el análisis anterior de la dieléctrofiltración, que se incluye en la subsección "Procesos de separación basados principalmente en la acción de un campo.")

La electrofiltración con flujo transversal (CF-EF) es el proceso de separación multifuncional que combina la migración electroforética presente en la electrofiltración con las fuerzas de migración radial y difusión de las partículas presentes en la CCF, para reducir la formación posterior de la torta. En la electrofiltración con flujo transversal se puede eliminar incluso por completo la formación de la torta del filtro. Este proceso se aplica para la filtración de suspensiones que tienen partículas cargadas y una conductividad relativamente baja en la fase continua. La baja conductividad en la fase continua es necesaria para minimizar la cantidad de potencia eléctrica requerida con objeto de mantener el campo eléctrico. Los medios acuosos de baja resistencia iónica y los medios con suspensiones no acuosas cumplen con este requerimiento.

Se ha investigado la electrofiltración con flujo transversal, tanto para los medios de suspensión acuosa como no acuosa, utilizando las configuraciones de procesamiento con canales tubulares y rectangulares (Fig. 17-57). Henry, Lawler y Kuo (*op. cit.*), mediante un sistema de canales rectangulares, con una membrana de filtración Nuclepore de policarbonato con un diámetro del poro de 0.6 μm , investigaron la CF-EF para una suspensión de caolín en agua con partículas de 2.5 μm y una emulsión de aceite en agua con partículas de 0.5 a 2 μm . Kuo (*op. cit.*), utilizando un equipo similar, analizó los sistemas de caolín en agua, 5 μm ; Cr_2O_3 en agua, ~ 100 μm y Al_2O_3 en metanol y/o butanol, ~ 6 μm . En ambos estudios se utilizaron campos eléctricos de 0 a 60 V/cm para los sistemas acuosos y de 5000 V/cm para los no acuosos. Los estudios cubrieron un intervalo amplio de las variables de procesamiento, para obtener una mejor comprensión de las bases de las CF-EF. Lee, Gidaspow y Wasan [*Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **19**(2), 166 (1980)] estudiaron la CF-EF utilizando un tubo poroso de acero inoxidable (con un diámetro del poro = 5 μm) como medio filtrante. Un alambre de platino colocado al centro del tubo actúa como el otro electrodo. Se analizaron las suspensiones no acuosas de Al_2O_3 en tetralina, con partículas cuyo diámetro varía entre 0.3 y 2.0 μm y un líquido derivado del carbón y diluido con xileno y tetralina. Al operar

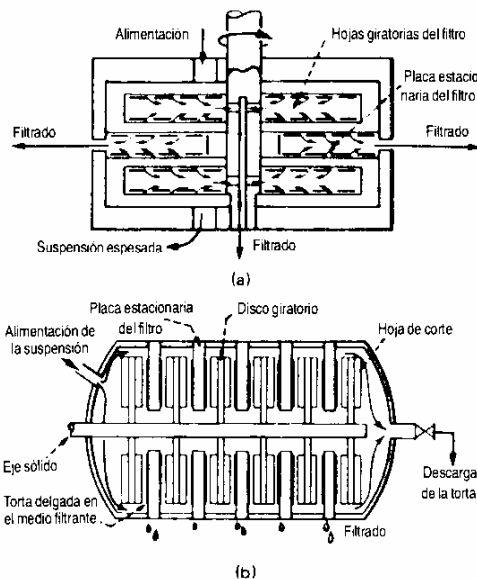


FIG. 17-56 Dos versiones del filtro dinámico en el que se realiza filtración con flujo transversal con elementos giratorios. a) Diseño europeo (sólo se muestran dos etapas). b) Diseño norteamericano. [Svarovsky, *Chem. Eng.*, **86**(16), 72 (1979)]

↑
Solución masiva
bien mezclada

ecuación, para des-
cula U_f (m/s):
s

(17-109)

to de la partícula con
l del flujo de alimen-
el radio de la partí-
l filtro. Kuo realizó
itud, basado en una
demostrar el efecto
ia relativa de las ve-
nálisis demostró que
con partículas gran-
le masa por convecti-
mas que contienen
se han confirmado

partícula son las dos
apa límite, al combi-
la resistencia de la

(17-110)

) y (17-110) se puede
echada o suspensión
ce la resistencia de la
flujo por difusión y

Existen dos conside-
raciones es un contacto
o filtrante y la segun-
da en la pared, para
sideraciones se pue-

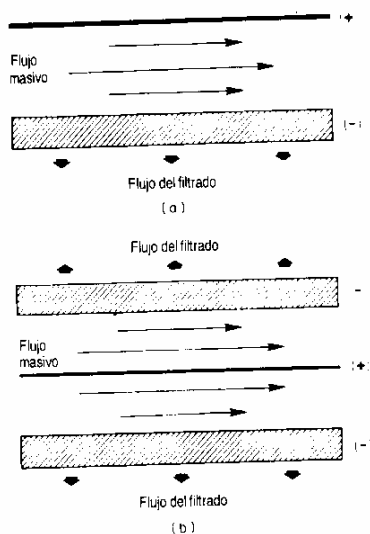


FIG. 17-57 Configuraciones opcionales de los electrodos para electrofiltración con flujo transversal.

con campos eléctricos aplicados de (1000 a 10 000 V/cm), superiores al voltaje crítico, se obtuvieron filtrados claros y libres de partículas. Debe observarse que el diámetro del poro del medio filtrante de acero inoxidable (5 μm) era mayor que el diámetro de la partícula de los sólidos de la suspensión de óxido de aluminio (0.3 a 2 μm).

Teoría La electrofiltración con flujo transversal puede tratarse, desde el punto de vista teórico, como si fuera filtración con flujo transversal con los efectos eléctricos sobreimpuestos. Estos efectos eléctricos incluyen la electroósmosis en el medio filtrante y en la torta y la electroforesis de las partículas en la suspensión. Las ecuaciones (17-105) y (17-106) también se pueden aplicar a este sistema, al cambiar las definiciones de los términos R_f , R_m y R_c . Sin embargo, la aplicación del campo eléctrico puede dar por resultado algunas diferencias cualitativas en la dependencia de los parámetros de flujo del filtrado.

La resistencia de la membrana para la CF-EF se puede definir mediante la especificación de los dos flujos de filtrado como

$$J_{om} = \Delta P / R_{om} \quad (17-111)$$

$$J_m = \Delta P / R_m \quad (17-112)$$

donde J_{om} representa el flujo a través de la membrana en ausencia de un campo eléctrico y cualquier otra resistencia, m/s; J_m es el mismo flujo en presencia de un campo eléctrico y R_{om} es la resistencia de la membrana en ausencia del campo eléctrico, (N·s)/m². Cuando ocurren efectos electroosmóticos,

$$J_m = J_{om} + K_m E \quad (17-113)$$

donde K_m representa el coeficiente electroosmótico de la membrana, m²/V·s) y E es la intensidad del campo eléctrico aplicado, V/m. Las ecuaciones (17-111), (17-112) y (17-113) se pueden combinar y reacomodar para obtener la ecuación (17-114), es decir, la resistencia de la membrana en presencia de un campo eléctrico.

$$R_m = \frac{R_{om}}{1 + \left(\frac{K_m E}{J_{om}} \right)} \quad (17-114)$$

En forma similar, la resistencia de la torta se puede representar como

$$R_c = \frac{R_{oc}}{1 + \left(\frac{K_c E}{J_{oc}} \right)} \quad (17-115)$$

donde J_{oc} representa el flujo a través de la torta en ausencia de un campo eléctrico y cualquier otra resistencia; R_{oc} es la resistencia de la torta en ausencia del campo eléctrico y K_c es el coeficiente electroosmótico de la torta. La resistencia de la torta no es constante, sino que depende del espesor de la misma, que a su vez es función de la caída de presión a través de la membrana y la intensidad del campo eléctrico aplicado.

Los sistemas de partículas requieren la adición del término $\mu_p E$ para considerar la migración electroforética de la partícula. La constante μ_p representa la movilidad electroforética de la partícula, m²/(V·s). Para el caso de la electrofiltración con flujo transversal, la resistencia de la película R_f se puede representar como

$$R_f = \frac{\Delta P}{k \ln \left(\frac{C_e}{C_b} \right) + U_r + \mu_p E} \quad (17-116)$$

Las resistencias incorporadas a las ecuaciones (17-106) y (17-105) dan por resultado la expresión general para el flujo de filtrado con partículas en suspensión de los sistemas de electrofiltración con flujo transversal.

Existen tres regímenes distintos de operación en la CF-EF. Estos regímenes (Fig. 17-58) están definidos por la magnitud del campo eléctrico aplicado con respecto al voltaje crítico E_c , que se define como el voltaje al cual la velocidad neta de migración de las partículas hacia el medio filtrante es igual a cero. En el voltaje crítico existe un equilibrio entre las velocidades de migración eléctrica y de migración radial, que alejan a las partículas del medio filtrante y la velocidad a la que dichas partículas son barridas hacia el medio por el flujo masivo. En $E = E_c$ no existe transporte por difusión (Fig. 17-58b) porque no hay gradiente en la concentración de las partículas perpendiculares a la superficie del filtro. Con intensidades del campo inferiores al voltaje crítico (Fig. 17-58a) todas las velocidades de migración ocurren en la misma dirección, como en los sistemas de filtración con flujo transversal analizados anteriormente. Con valores del voltaje aplicado superiores al voltaje crítico (Fig. 17-58c) se observan diferencias cualitativas. En este caso, la velocidad de migración electroforética que aleja las partículas del medio filtrante es mayor que la velocidad producida por el flujo masivo hacia dicho medio. La concentración de partículas se aleja del medio filtrante y esto implica que dicha concentración es mínima en las proximidades del medio (en realidad, se ha observado una capa límite muy clara). La influencia del corte del fluido mejora aún más la transferencia de partículas hacia la parte inferior del gradiente de concentración, pero en este caso es hacia el medio filtrante. Cuando las partículas son pequeñas y predomina el transporte por difusión sobre la migración radial, un incremento de la velocidad de circulación disminuirá la velocidad de flujo del filtrado en este régimen. Cuando las partículas son grandes y predomina la migración radial, el incremento en la velocidad de circulación también mejora la velocidad de filtración. Estos efectos se muestran cualitativamente en la figura 17-59a. Las líneas continuas representan los sistemas en los que el efecto de difusión de las partículas predomina sobre el de migración radial, en tanto que las líneas punteadas representan el caso contrario. En la figura 17-59b se muestra el incremento en la velocidad de filtración al aumentar la intensidad del campo eléctrico. Para intensidades de campo mayores que la crítica ($E > E_c$), el incremento en la velocidad de flujo de filtrado se debe exclusivamente a la electroósmosis en el medio filtrante.

Una dificultad potencial con la CF-EF es la electrodeposición de partículas en el electrodo alejado del medio filtrante. Este fenómeno, si se permite que persista, dará por resultado una disminución del rendimiento de la CF-EF con respecto al mantenimiento del campo eléctrico. Diferentes métodos como, por ejemplo, inversiones momentáneas de polaridad, protección del electrodo mediante una membrana

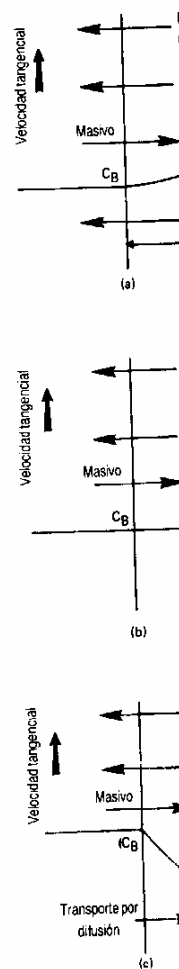


FIG. 17-58 Regímenes de electrofiltración con flujo transversal: a) voltaje inferior al crítico; b) voltaje crítico; c) voltaje mayor al crítico.

porosa o un medio filtrante con corte del fluido mínimo. **Procesos afines** Si se combinan la electrofiltración con la electrocoagulación, se obtiene un proceso de separación que es adecuado para aguas residuales. A menudo, el mecanismo de electrodeposición desarrollado por Free es un ejemplo de estos sistemas.

FILTRO CON DOBLE FUNCIÓN

El filtro con doble función de separación sólido-líquido y de separación de gases, desarrollado por Popper, Patente de Estados Unidos 2,811,111, es un ejemplo de este tipo de filtro.

de representar como

$$(17-115)$$

En ausencia de un campo eléctrico, la resistencia de la torta depende de la caída de presión y del tipo de fluido filtrado. Sin embargo, al aplicar un campo eléctrico, el término $\mu_e E$ para la migración de la partícula, $m^2/(V \cdot s)$. Por lo tanto, la resistencia de

$$(17-116)$$

,E

17-106 y 17-105 dan de filtrado con particulación con flujo trans-

En la CF-EF. Estos regímenes dependen de la magnitud del campo eléctrico E , que se define como la velocidad de migración crítica existe un equilibrio entre la migración radial y la velocidad a la que ocurre el flujo masivo. En 17-58b) porque no hay migración perpendicular a la velocidad de filtrado, al voltaje aplicado superior al voltaje crítico, las diferencias cualitativas electroforéticas que aleja la velocidad producida por la atracción de partículas hacia la concentración es alta, se ha observado que el flujo del fluido mejora la parte inferior del gráfico del medio filtrante. En el transporte por difusión, la velocidad de filtrado es la velocidad de filtrado en este régimen. La migración radial, el flujo mejora la velocidad de filtrado. En la figura 17-58a) se muestran los sistemas en los que el flujo de migración radial es el caso contrario. La velocidad de filtrado es la velocidad de filtrado. Para intensidades de campo eléctrico en la velocidad a la que ocurre la electroósmosis en el

electrodeposición de la torta. Este fenómeno, la disminución del rendimiento del campo eléctrico, inversiones momentáneas mediante una membrana

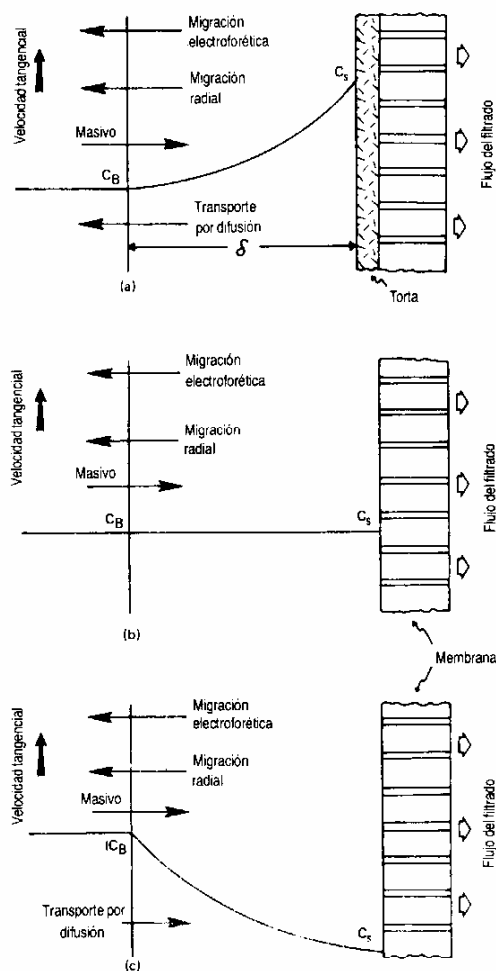


FIG. 17-58 Regímenes de la operación de la electrofiltración con flujo transversal: a) voltaje inferior al crítico, b) voltaje igual al voltaje crítico, c) voltaje mayor al crítico.

porosa o un medio filtrante y/o el empleo de una velocidad elevada de corte del fluido minimizan la electrodeposición.

Procesos afines Se han desarrollado varios sistemas de electrofiltración que son adecuados para el procesamiento de suspensiones concentradas. A menudo, estos procesos se basan principalmente en el mecanismo de electroósmosis. Los procesos de electrofiltración desarrollados por Freeman (Patente U.S., Núm. 4 107 026, 1978) son un ejemplo de estos sistemas.

FILTRO CON DOBLE FUNCIÓN

El filtro con doble función, llamado también filtro Uni-Flow (Comirand y Popper, Patente U.S., Núm. 3 523 077, 1970) es un proceso de separación sólido-líquido que es capaz de deshidratar lechadas o sus-

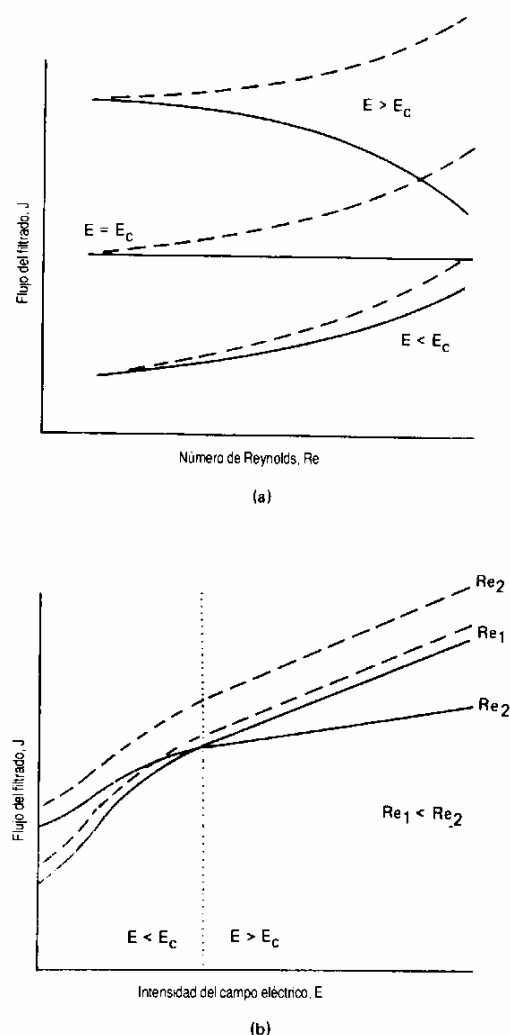


FIG. 17-59 Efectos cualitativos del número de Reynolds y la intensidad del campo eléctrico aplicado sobre el flujo del filtrado J . Las líneas punteadas indican partículas grandes (predomina la migración radial); las líneas continuas indican partículas pequeñas (predomina la difusión de la partícula).

pensiones de diámetro micrométrico, o sea, materiales gelatinosos a los cuales es difícil extraer el agua por otros métodos.

En el filtro de función doble mostrado en la figura 17-60 se utilizan mangueras verticales de fibra porosa plegable (de nylon, polipropileno, algodón, etc.) como medio filtrante. La operación de este sistema es de naturaleza cíclica. En primer término, la alimentación de la suspensión entra por la parte superior de la manguera, con la válvula de vaciado del fondo cerrada. El filtrado se elimina a través de las paredes porosas de la manguera a medida que se forma la torta en el interior. La etapa de filtración termina antes de que los sólidos llenen la manguera. Después del tiempo predeterminado del ciclo, se cierra la alimentación, y se abre en forma simultánea la válvula de vaciado. La manguera flexible se pliega como resultado de la liberación de presión, vaciando

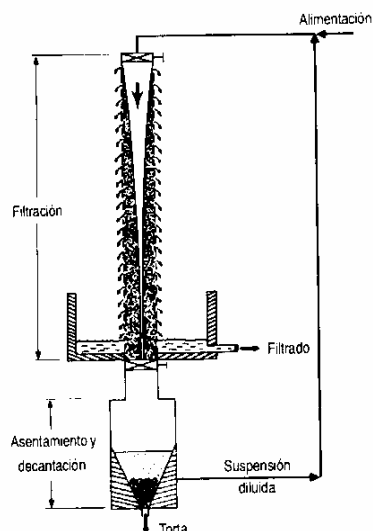


FIG. 17-60 Filtro con doble función.

la torta y parte de la suspensión de alimentación no filtrada en la cámara de asentamiento. La torta, de la cual una fracción se redispersará, se separa como un sedimento final, dejando la suspensión no filtrada para su recirculación. La circulación rápida en el filtro, que causa la formación de tortas muy delgadas, da por resultado el logro de velocidades de filtración elevadas.

Al compararlos con los sistemas de filtración convencionales, el filtro con doble función tiene las siguientes ventajas:

- Altas velocidades de filtración, debidas a una operación rápida de circulación.
- Alto grado de extracción de agua del sedimento, debido a los mecanismos combinados de filtración y asentamiento.
- Mínimo de partes móviles (sólo válvulas)
- No se requiere de ayuda-filtros
- No se requiere un dispositivo mecánico para la eliminación de la torta en la manguera del filtro.
- Aplicabilidad a suspensiones gelatinosas de partículas submicrónicas.
- Facilidad relativa de escalamiento.

Debe observarse que es necesario realizar una selección empírica del material adecuado de la manguera, para una suspensión determinada, con objeto de obtener un medio filtrante que en forma simultánea contenga las partículas submicrónicas a separar y vacíe en forma eficaz la torta al final del ciclo de filtración.

Sólo se han realizado unos cuantos estudios del filtro con función doble. El objetivo de la mayor parte de estos estudios es la extracción de agua del drenaje ácido neutralizado de las minas, que constituye un problema de contaminación causado por las minas de carbón. Page, Copely y Shackelford ("A New Filtration Device for Concentrating Neutralized AMD Sludge", 4th Symposium on Coal Mine Drainage, Pittsburgh, 1972) probaron un conjunto de dos unidades de filtros con cinco mangueras cada uno y colocados en serie. Con mangueras de 6 m (20 ft) de largo filtraron una suspensión de alimentación que contenía 0.1% en peso de sólidos, a una velocidad promedio de 0.28 gal/(min·ft²). El sedimento final contenía 25% en peso de sólidos. Las variables que se consideraron importantes para el diseño de un sistema de filtro con doble función fueron el número y la longitud de las mangueras, el material y tejido de las mismas y la presión aplicada al sistema. Nawrocki

(Contr. Núm. 68-01-0743, Office of Research and Development, U. S. EPA, 1974) resumió las estimaciones preliminares de costos para el filtro de doble función. Henry, Lui y Kuo [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 22(3), 433 (1976)] utilizaron los datos obtenidos de la filtración del drenaje ácido neutralizado de las minas de carbón, para desarrollar un modelo matemático que describe el filtro. Este modelo incluye los efectos de la variación axial de la fuerza de impulso de presión y de la compresibilidad de la torta del filtro.

SEPARACIONES SÓLIDO-LÍQUIDO BASADAS EN LA ACCIÓN SUPERFICIAL QUE INCLUYEN UNA SEGUNDA FASE LÍQUIDA.

REFERENCIAS GENERALES: Fuerstenau, "Fine Particle Flotation," in Somasundaran (ed.), *Fine Particles Processing*, vol. 1, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1980. Henry, Prudich y Lau, *Colloids Surf.*, 1, 335 (1980). Henry, Prudich y Vaidyanathan, *Sep. Purif. Methods*, 8(2), 31 (1979). Jacques, Hovavongkura y Henry, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 25(1), 160 (1979). Statton-Crawley, "Oil Flotation: Two Liquid Flotation Techniques," in Somasundaran and Arbiter (eds.), *Beneficiation of Mineral Fines*, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1979.

Concepto del proceso Existen tres regímenes potenciales de separación basados en la acción superficial, cuando una segunda fase líquida se agrega a otra fase líquida que contiene sólidos para efectuar la eliminación de éstos. Los regímenes antes mencionados (Fig. 17-61) son:

1. Distribución de los sólidos en la segunda fase líquida.
2. Recolección de los sólidos en la interfase líquido-líquido.
3. Aglutinamiento de los sólidos por medio del líquido agregado, para formar un aglomerado que se asienta o filtra después.

Estas técnicas de separación son especialmente aplicables a los sistemas que contienen partículas finas. Las diferencias químicas superficiales incluidas en estos regímenes de separación son sólo cuestión

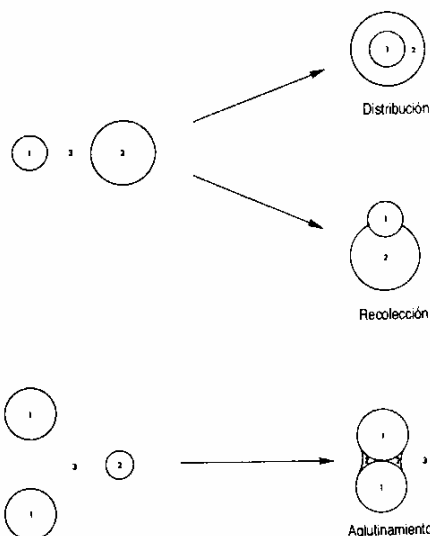


FIG. 17-61 Regímenes de separación en un sistema líquido-sólido-líquido. Fase 1 = partícula; fase 2 = líquido (disperso); fase 3 = líquido (continuo).

de grado, es decir, los sólidos por la segunda fase de agentes tensoactivos los sólidos. Apesar de la elección del equipo, condicionalmente. La recolección y el cese de flotación (véase mediante burbujas de a bución hacia el líquido quido y el aglutinamiento cese de asentamiento).

A pesar de que las técnicas usadas en las propiedades en aplicaciones industriales estudios que demuestran

Albertsson (*Partitioning*, ed., Wiley-Interscience) particular para el fracaso. Para demostrar la cita el ejemplo muestra consta de partículas de la distribución de par utilizando partículas extraídas de un líquido leno y agua [Prudich y Mediante el empleo de cimiento con agua de riores a 95% de las p permanecieron en el a

La recolección de l especialmente favorable a los sistemas con cesamiento incluyen:

- Disminución de comparación con los res áreas de la entrec las gotitas con las par
- Las interacciones leculares de largo inte sólido-gas, lo cual sig las finas en la entrec
- El momentum : paración con un gas) sólidas.

Fuerstenau [Lai y Eng., 241, 549 (1968); *Symp. Ser.*, 74 (150), la eliminación de pa µm) a partir de una s pleo de iso-octano c hematita dio como l las partículas de apn tenido cuando se ut mismas condiciones decimiento de las p

TABLA 17-31 S fases

Sistema
Policileno glicol/sal
PEG/Dextrán; 200 000
PEG/Dextrán; 200 000
Meil celulosas/Dextrá

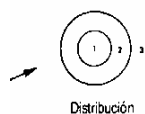
nd Development, U. S. iares de costos para el t. *Inst. Chem. Eng. J.*, los de la filtración del ón, para desarrollar un te modelo incluye los ulso de presión y de la

BASADAS EN CLUYEN UNA

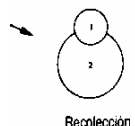
e Flotation," in *Somasan- ican Institute of Mining, 1980. Henry, Prudich y aidyanathan, Sep. Purif. ary, Am. Inst. Chem. Eng. in: Two Liquid Flotation Beneficiation of Mineral and Petroleum Engineers,*

mes potenciales de se- ndo una segunda fase ene sólidos para efec- tes mencionados (Fig.

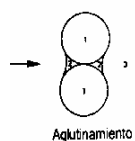
l fase líquida.
e líquido-líquido.
del líquido agregado, ra después.
ate aplicables a los sis- ncias químicas super- ción son sólo cuestión



Distribución



Recolección



Aglutinamiento

se líquido-sólido-líquido. líquido (continuo).

de grado, es decir, los tres regímenes requieren el humedecimiento del sólido por la segunda fase líquida. En ocasiones, se requiere la adición de agentes tensoactivos para lograr el humedecimiento requerido de los sólidos. A pesar de esta semejanza, el proceso aplicado (configuración del equipo, condiciones de operación, etc.) puede variar ampliamente. La recolección en la entrecara se suele considerar como un proceso de flotación (véase también la Secc. 17: "Métodos de separación mediante burbujas de adsorción"; y la Secc. 21: "Flotación"), la distribución hacia el líquido masivo es análoga a una extracción líquido-líquido y el aglutinamiento de las partículas, se considera como un proceso de asentamiento (sedimentación) o filtración.

A pesar de que las técnicas de separación líquido-sólido-líquido basadas en las propiedades superficiales aún no se utilizan ampliamente en aplicaciones industriales significativas, en la literatura aparecen varios estudios que demuestran su eficacia.

Albertsson (*Partition of Cell Particles and Macromolecules*, 2d. ed., Wiley-Interscience, New York, 1971) utilizó la distribución de las partículas para el fraccionamiento de mezclas de productos biológicos. Para demostrar la versatilidad de la distribución de partículas, se cita el ejemplo mostrado en la tabla 17-31. La mezcla de alimentación consta de partículas de poliestireno, hemoglobina, almidón y celulosa. La distribución de partículas líquido-líquido también se ha estudiado utilizando partículas minerales (con un diámetro promedio = 5.5 μm) extraídas de un líquido de carbón como el sólido en un sistema de xileno y agua [Prudich y Henry, *Am. Inst. Chem. J.*, 24(5), 788 (1978)]. Mediante el empleo de agentes tensoactivos para mejorar el humedecimiento con agua de los sólidos se observaron recuperaciones superiores a 95% de las partículas en la fase acuosa. Todas las partículas permanecieron en el xileno cuando no se agregó surfactante.

La recolección de las partículas en la entrecara líquido-líquido es especialmente favorable en los procesos de separación cuando se aplica a los sistemas con partículas finas. Las ventajas de este tipo de procesamiento incluyen:

- Disminución de la tensión en la entrecara líquido-líquido (en comparación con los sistemas gas-líquido) que da por resultado mayores áreas de la entrecara líquido-líquido que favorecen los choques de las gotitas con las partículas sólidas.
- Las interacciones sólido-líquido, debidas a las fuerzas intermoleculares de largo intervalo, son mucho mayores que las interacciones sólido-gas, lo cual significa que es más fácil la recolección de partículas finas en la entrecara líquido-líquido que en la gas-líquido.
- El momentum incrementado de las gotitas de líquido (en comparación con un gas) debe favorecer la recolección de las partículas sólidas.

Fuerstenau [Lai y Fuerstenau, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, 241, 549 (1968); y Raghavan y Fuerstenau, *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 74 (150), 59 (1975)] estudió este proceso en relación con la eliminación de partículas de alúmina (0.1 μm) y de hematita (0.2 μm) a partir de una solución acuosa, por medio de isooctano. El empleo de isooctano como fase de recolección para las partículas de hematita dio como resultado un incremento en la recuperación de las partículas de aproximadamente 50%, en comparación con el obtenido cuando se utilizó aire, como la fase de recolección, en las mismas condiciones. En la figura 17-62 aparece el efecto del humedecimiento de las partículas sólidas (según se midió, por medio del

TABLA 17-31 Separaciones de partículas entre dos fases

Sistema	Fase superior	Fase de fondo
Polietileno glicol/sal	Poliestireno	Todas las demás
PEG/Dextrán; 200 000 MW	Algas	Todas las demás
PEG/Dextrán; 200 000 MW	Células rojas	Todas las demás
Metil celulosa/Dextrán	Partículas de celulosa	Almidón

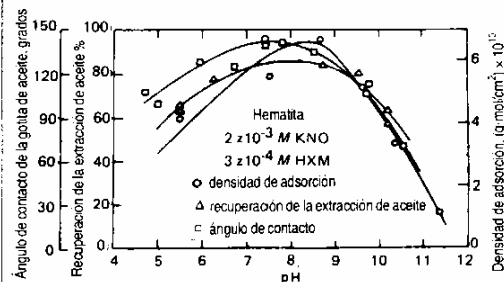


FIG. 17-62 La variación de la densidad de adsorción, el ángulo de contacto de la gotita de aceite y la recuperación de la hematita en la extracción de aceite, en función del pH. Para convertir gramos-mol por centímetro cuadrado en libras-mol por pie cuadrado, multiplíquese por 2.048. [Fuente: Raghavan y Fuerstenau, *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 74(150), 59 (1975).]

ángulo de contacto de las tres fases) en la recuperación de la hematita en el sistema isooctano-agua. Este comportamiento es característico de la recolección de partículas. También se ha estudiado la recolección de partículas en la entrecara aceite-agua, con relación a la eliminación de partículas de un líquido de carbón. Se han observado eliminaciones que promedian aproximadamente 80% cuando se utiliza el agua como fase de recolección (Lau, tesis de maestría, West Virginia University, 1979). Se requirió la adición de agentes tensoactivos para el control del humedecimiento de los sólidos.

El aglutinamiento de las partículas se ha investigado principalmente en relación con la aglomeración esférica, que incluye la recolección o transferencia de las partículas finas presentes en una suspensión en la fase líquida, hacia aglomerados esféricos, que se mantienen unidos mediante una segunda fase líquida. Los aglomerados se eliminan posteriormente de la suspensión por filtración o sedimentación. Al igual que en las demás técnicas de separación líquido-sólido-líquido, la segunda fase líquida debe humedecer al sólido. El proceso de aglomeración esférica ha dado por resultado el desarrollo de una unidad piloto conocida como *separador con cubierta de granulación* [Zuiderweg y Van Lookeren Campagne, *Chem. Eng. (London)*, 220, CE223 (1968)]. Un análisis detallado de la aglomeración esférica se encuentra en la Secc. 8: "Aumento de tamaño".

Sería deseable poder determinar por anticipado qué régimen de separación es el más ventajoso para un determinado sistema líquido-sólido-líquido. Hasta la fecha no existe un conjunto de criterios con los que se pueda hacer esta determinación. Se ha trabajado en relación con la identificación de los parámetros del sistema que hacen posible, desde el punto de vista técnico, estos procesos. Los resultados de estos estudios se pueden utilizar como guía para la selección de la segunda fase líquida y para sugerir aproximadamente las condiciones de operación (diámetro de la gotita del líquido disperso, grado y tipo de mezclado, adición de agentes tensoactivos, etcétera).

Teoría En la literatura se encuentran los análisis teóricos de las partículas esféricas suspendidas en una entrecara plana líquido-líquido y las formas que más comúnmente se presentan son las de un balance de fuerza y/o energía libre, realizado en ausencia de todas las fuerzas externas del cuerpo. Por lo general, estos análisis se utilizan para definir los criterios límites de cambio entre los regímenes de recolección y distribución, sin considerar el régimen de aglutinamiento. Este tipo de análisis demuestra que para una partícula esférica teniendo un ángulo de contacto de las tres fases entre 0 y 180°, medido a través de la fase de recolección o recepción, se favorece la recolección en la entrecara, en comparación con la residencia en cualquier fase masiva. Estas ecuaciones se resumen al utilizar una derivación de la ecuación de Young, como

$$\frac{\gamma_{s2} - \gamma_{s1}}{\gamma_{12}} > 1 \quad \text{partículas humedecidas hacia la fase 1} \quad (17-117)$$

$$\frac{\gamma_{s2} - \gamma_{s1}}{\gamma_{12}} < -1 \quad \text{partículas humedecidas hacia la fase 2} \quad (17-118)$$

$$\left| \frac{\gamma_{s2} - \gamma_{s1}}{\gamma_{12}} \right| \leq 1 \quad \text{partículas en la entrecara} \quad (17-119)$$

donde γ_{ij} representa la tensión superficial entre las fases i y j , N/m (dina/cm); s indica la fase sólida y los subíndices 1 y 2 indican las dos fases líquidas.

Se han realizado varios estudios adicionales [Winitzer, *Sep. Sci.*, 8(1), 45 (1973); *ibid.*, 8(6), 647 (1973); Maru, Wasan y Kintner, *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1615 (1971); y Rapacchieta y Neumann, *J. Colloid Interface Sci.*, 59(3), 555 (1977)] que incluyen las fuerzas del cuerpo, por ejemplo, la aceleración gravitacional y la flotabilidad. Un ejemplo característico de un balance de fuerza que describe dicho sistema (Fig. 17-63) se resume en la ecuación (17-120)

$$[(\gamma_{s1} - \gamma_{s2}) \cos \delta + \gamma_{12} \cos B] L = g [V_{\text{total}} \rho_s - V_1 \rho_1 - V_2 \rho_2] \quad (17-120)$$

donde V_1 representa el volumen de la partícula en la fase fluida 1; V_2 es el volumen en la fase fluida 2; L es la circunferencia de la partícula en la entrecara que hay entre las dos fases líquidas, ρ_i es la densidad de la fase i y g es la constante gravitacional. El miembro izquierdo de la ecuación representa las fuerzas superficiales que actúan sobre la partícula sólida, en tanto que el miembro derecho incluye las fuerzas de gravedad y flotabilidad. Este ejemplo muestra que las fuerzas del cuerpo pueden tener un efecto significativo sobre el comportamiento del sistema. El diámetro de la partícula sólida así como las densidades del sólido y las dos fases líquidas aparecen en la ecuación por ser parámetros importantes del sistema.

Jacques, Hovavongkura y Henry [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 25(1), 160 (1979)] realizaron un análisis de la distribución de las partículas para los casos en los que el radio de curvatura del sólido y el de la entrecara líquido-líquido son del mismo orden de magnitud. Para analizar este sistema se utilizan las diferencias que existen entre las energías libres superficiales inicial y final y se desprecian las fuerzas del

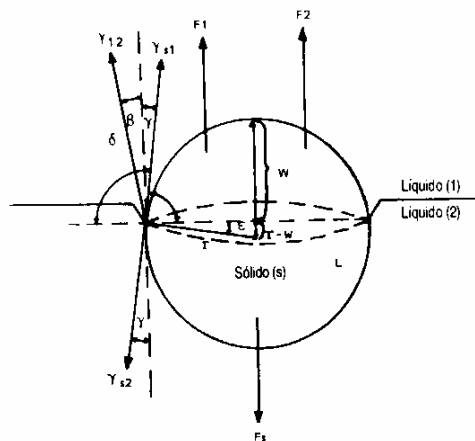


FIG. 17-63 Esfera sólida suspendida en la entrecara líquido-líquido. F_1 y F_2 son las fuerzas de flotación; F_3 es la gravedad. [Winitzer, *Sep. Sci.*, 8(1), 45 (1973).]

cuerpo. Los resultados que aparecen en la figura 17-64 demuestran que n , la razón del radio de la partícula con respecto al de la entrecara líquido-líquido, es un parámetro importante del sistema. Cuando la diferencia de energía libre es negativa, la distribución de la partícula entre una fase y otra se ve favorecida, en comparación con la residencia continua en la fase original. Para una partícula de un diámetro determinado, estos resultados demuestran que a medida que disminuye el diámetro de la gotita de la segunda fase, de igual manera disminuye el ángulo de contacto requerido para efectuar la distribución (el humedecimiento requerido por el sólido, que le proporciona la segunda fase se incrementa). De manera similar, Smith y Van de Ven [*Colloids Surf.*, 2, 387 (1981)] estudiaron el caso de la recolección de partículas en una entrecara curva líquido-líquido. En este estudio se demuestra que la recolección predomina sobre la distribución para cualquiera n , en los sistemas sin fuerzas externas del cuerpo, cuando el ángulo de contacto se encuentra entre 0 y 180°.

A pesar de que los estudios de estabilidad termodinámica pueden ser valiosos para estimar la factibilidad técnica de un proceso, son, hasta la fecha, inadecuados para determinar qué régimen de separación predomina en un sistema particular líquido-sólido-líquido. En estos análisis se ignoran fenómenos importantes del proceso, por ejemplo, el mecanismo por el que se encuentran el líquido en la fase dispersa con las partículas del sólido, la intensidad de la unión de la partícula y el suministro de la energía de mezclado necesaria para efectuar la separación. Aún no se dispone de modelos con un buen valor de predicción en los que se consideren todas estas variables. Hasta que los efectos de éstas y otras variables del sistema se puedan comprender, cuantificar y combinar adecuadamente en dicho modelo de predicción, no es posible predecir con anticipación el rendimiento.

PROCESO SIROFLOC

La heterocoagulación de las impurezas en el agua de desperdicio mediante pequeñas partículas de magnetita es un proceso comercial de separación líquido-sólido que se ha desarrollado recientemente. El aspecto novedoso de este proceso es su capacidad para recircular las partículas de magnetita, por la reversibilidad de su química de superficie. Esta reversibilidad se controla por medio del pH de la fase acuosa masiva. Para valores de pH menores a su punto isoelectrico, las partículas de magnetita tienen una carga superficial positiva que les ayuda a recolectar y aglomerar los contaminantes del agua cargados negativamente. Al ajustar los valores del pH arriba del punto isoelectrico, la carga de la superficie de magnetita se invierte y se liberan los contaminantes. Kolarik [*Chem. Aust.*, 47(6), 234 (1980)] describe esta química de superficie. El proceso general de separación sólido-líquido funciona como sigue:

1. El agua no tratada se acidifica y se mezcla con las partículas de magnetita.
2. Se agrega un agente coagulante para ayudar en la recolección de las impurezas, realizada por las partículas de magnetita.
3. Las partículas coaguladas de magnetita y contaminante se separan, dejando el agua clara y tratada.
4. La corriente que contiene las partículas de magnetita se trata con sosa cáustica, lo que da por resultado la destrucción del coágulo.
5. La magnetita se lava y se devuelve al agua acidificada sin tratar.

El paso 3 se efectúa en un separador magnético convencional de tambor. El proceso piloto utiliza la sedimentación en un campo magnético aplicado, que hace que se floquen las partículas de magnetita y, en consecuencia, acelera la velocidad de sedimentación.

El proceso Sirofloc, que incluye heterocoagulación, ha demostrado ser mucho más rápido y sencillo que los procesos convencionales de floculación con alumbre. El tiempo total del proceso para el agua, incluida la clarificación, se ha reducido de 2 a 3 h a 15 o 20 minutos gracias al empleo de este proceso. Además, las estimaciones preliminares de costos indican que se pueden obtener ahorros de 20 a 40% en los costos de capital, al utilizar el proceso Sirofloc (Anderson, Blesing,

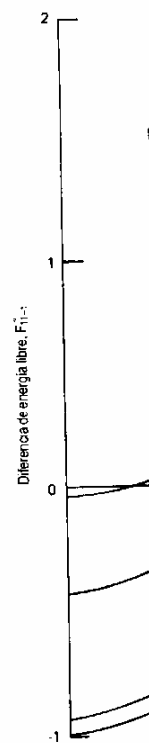


FIG. 17-64 Diferencia de energía libre, en función de la razón de radios n , la razón de la g 25(1), 160 (1979).]

Bolto, Kolarik, Pries
tralian Water and Wa

REFERENCIAS GENERAL
niques, Academic, New

Principio Los n
sorción [Lemlich, C
ción selectiva o la a
de gas que pasan po
los métodos, las bu
el material hacia ar
tira del líquido y n
filtración. Por tanto
larmente adecuados
dades pequeñas de n
Para cualquier m
rial que se debe reti
puede agregar un si

17-64 demuestran que al de la entrecara líquida. Cuando la diferencia la partícula entre una la residencia continua diámetro determinado, disminuye el diámetro disminuye el ángulo de π (el humedecimiento segunda fase se incrementa). En la fase dispersa con la partícula y el para efectuar la separación valor de predicción hasta que los efectos de comprender, cuantificar e predicción, no es po-

rodinámica pueden ser un proceso, son, hasta nen de separación pre-líquido. En estos análisis, por ejemplo, el en la fase dispersa con la partícula y el para efectuar la separación valor de predicción hasta que los efectos de comprender, cuantificar e predicción, no es po-

ua de desperdicio me-proceso comercial de o recientemente. El aspara recircular las par-química de superficie. d de la fase acuosa ma-eléctrico, las partículas iva que les ayuda a re-ua cargados negativa- punto isoelectrónico, la se liberan los contami-) describe esta química sólido-líquido funcio-

la con las partículas de

udar en la recolección : magnetita.

contaminante se sepa-

de magnetita se trata strucción del coágulo. a acidificada sin tratar. convencional de tam- n un campo magnético las de magnetita y, en lación.

lación, ha demostrado sos convencionales de oceso para el agua, in- 3 h a 15 o 20 minutos estimaciones prelimi- borros de 20 a 40% en x (Anderson, Blesing,

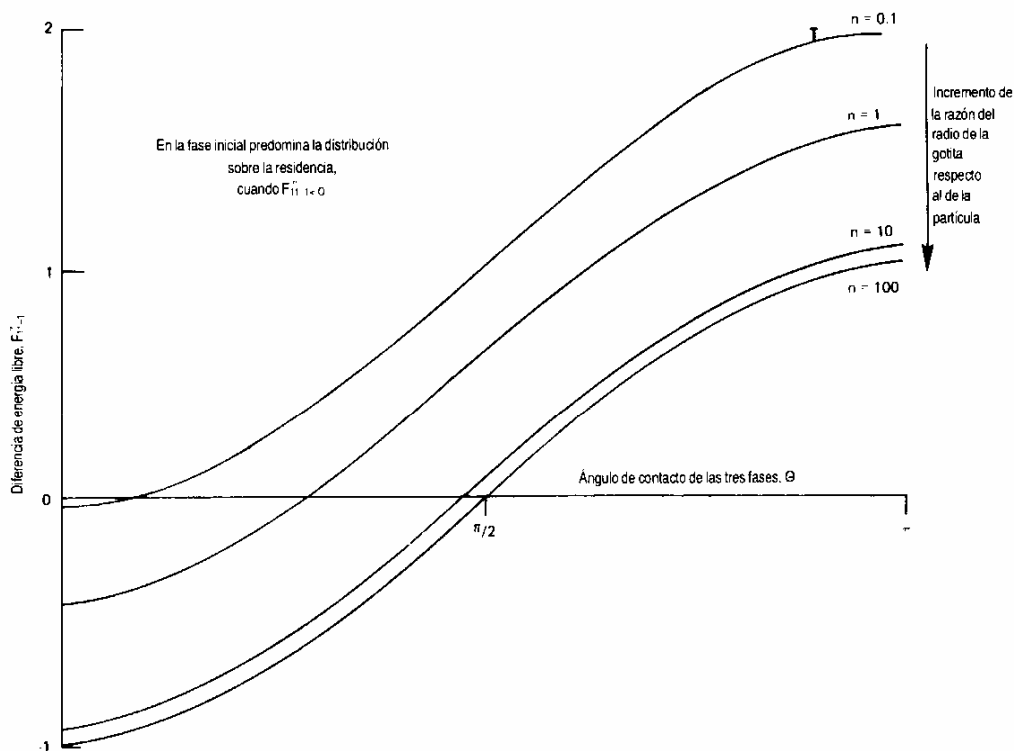


FIG. 17-64 Diferencia de energía libre normalizada entre las condiciones distribuidas (II) y no distribuidas (I) de las partículas sólidas, en función del ángulo de contacto de las tres fases (la colección en la entrecara no se consideró). Una diferencia negativa de energía libre implica que predomina la condición distribuida sobre la no distribuida. Obsérvese, especialmente, el efecto significativo de n , la razón de la gota de líquido y el radio de la partícula sólida. [Fuente: Jacques, Hovarrongkura y Henry, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 25(1), 160 (1979).]

Bolto, Kolarik, Priestly y Raper, 8th Federal Convention of the Australian Water and Wastewater Association, 1979). En la actualidad, es-

tá operando una instalación de tratamiento con una capacidad de 35 ML/día cerca de Perth en Australia Occidental.

MÉTODOS DE SEPARACIÓN MEDIANTE BURBUJAS DE ADSORCIÓN

REFERENCIAS GENERALES. Lemlich (ed.), *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Academic, New York, 1972.

Principio Los métodos de separación mediante burbujas de adsorción [Lemlich, *Chem. Eng.* 73(21), 7 (1966)], se basan en la adsorción selectiva o la adhesión de materiales en la superficie de burbujas de gas que pasan por una solución o suspensión. En la mayor parte de los métodos, las burbujas se elevan para formar una espuma que lleva el material hacia arriba. Así, el material, deseable o indeseable, se retira del líquido y no viceversa como, por ejemplo, en el caso de la filtración. Por tanto, los métodos de espumación parecen ser particularmente adecuados (aunque no en forma exclusiva) para retirar cantidades pequeñas de material de volúmenes grandes de líquido.

Para cualquier método mediante burbujas de adsorción, si el material que se debe retirar (denominado **coligado**) no es tensoactivo, se puede agregar un surfactante adecuado (que se denomina **colector**)

para unirse con él y fijarlo o adsorberlo a la superficie de la burbuja, con el fin de que se pueda retirar (Sebba, *Ion Flotation*, Elsevier, New York, 1962). La unión entre el coligado y el colector se puede realizar mediante la quelación u alguna otra forma compleja. Por el contrario, se puede retirar un coligado cargado mediante su atracción hacia un colector de carga opuesta.

Definiciones y clasificación En la figura 17-65 se bosqueja la clasificación más aceptada de los diversos métodos de separación por burbujas de adsorción [Karger, Grieves, Lemlich, Rubin y Sebba, *Separation Sci.* 2, 401, 1967]. Se basa en gran parte en la utilización actual de los términos por varios autores y, por tanto, las definiciones incluyen superposiciones e incongruencias inevitables.

Entre los métodos de separación de espumas, el **fraccionamiento por espuma** implica, por lo común, el retiro de materiales disueltos (o, a veces, coloidales). La espuma de sobreflujo, después de reducirse o

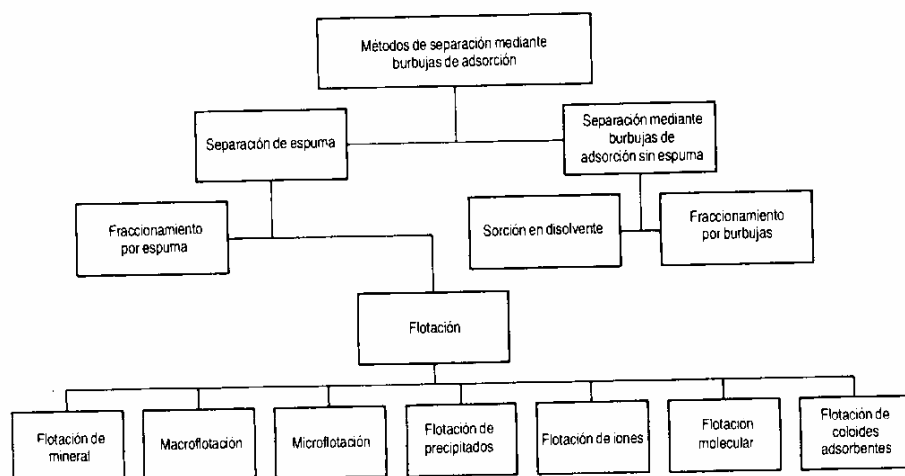


FIG. 17-65 Clasificación de los métodos de separación mediante burbujas de adsorción.

desintegrarse, se denomina espumato. Las líneas continuas de la figura 17-66 muestran el fraccionamiento simple de espuma continuo (la operación por lotes se representaría mediante la omisión de las corrientes de alimentación y productos del fondo).

Por otra parte, la **flotación** implica por lo común el retiro de materiales de partículas sólidas. La más importante en la última categoría es la **flotación de minerales**, que se verá por separado en la Secc. 21.

Asimismo, en la categoría de flotación se debe encontrar la **macroflotación**, que es el retiro de partículas macroscópicas; la **microflotación** (que se denomina también **flotación coloidal**), que es el retiro de partículas microscópicas, sobre todo de coloides o microorganismos [Dognon y Dumontet, *Comptes Rendus*, **135**, 884 (1941)]; la **flotación molecular**, que es el retiro de moléculas superficialmente inactivas, mediante un colector (surfactante) que da un producto insoluble, la **flotación de iones**, que es la eliminación de los iones superficialmente inactivos, mediante un colector que da un producto insoluble, sobre todo una nata retirable [Sebba, *Nature*, **184**, 1062 (1959)]; la **flotación**

coloidal adsorbente, que es el retiro de materiales disueltos en forma "a cuestras", mediante la adsorción en partículas coloidales y la **flotación de precipitados**, en donde se retira un precipitado mediante un colector que no es agente de precipitación [Baarson y Ray "Precipitate Flotation", en la obra de Wadsworth y Davis (Eds.), *Unit Processes in Hydrometallurgy*, p. 656, Gordon y Breach, New York, 1964]. Recientemente, la última definición se precisó como de flotación de precipitados del primer tipo; el segundo tipo no requiere en absoluto un colector separado [Mahne y Pinfold, *J. Appl. Chem.*, **18**, 52 (1968)].

A veces, se puede lograr una separación incluso cuando no haya espuma o cualesquier floculante flotado u otro surrogado. En el **fraccionamiento por burbujas**, esto se logra simplemente al prolongar la poza de burbujas para formar una columna vertical [Dorman y Lemlich, *Nature*, **207**, 145 (1965)]. A continuación, las burbujas ascendentes depositan el material adherido o adsorbido en la parte superior de la poza, conforme salen. Esto da como resultado un gradiente de concentraciones que pueden servir como base para la separación. El fraccionamiento de burbujas puede funcionar ya sea por sí solo o como sección de refuerzo, por debajo de un fraccionador de espuma, quizá para elevar la concentración hasta el ámbito espumante.

En la **sorción en disolvente** se pone un líquido no miscible sobre el líquido principal, para atrapar el material depositado por las burbujas, conforme salen (Sebba, *Ion Flotation*, Elsevier, New York, 1962). El líquido superior debería disolver o al menos humedecer el material. Con una selectividad apropiada, la separación lograda en esa forma puede ser a veces mucho mayor que con el fraccionamiento por burbujas por sí solo.

Los métodos de gotitas similares a los de burbujas de adsorción se denominaron **métodos de separación por gotitas de adsorción** [Lemlich, "Adsorptive Bubble Separation Methods", *Ind. Eng. Chem.*, **60**(10), 16 (1968)]. Se omiten en la figura 17-65, puesto que incluyen la adsorción o la adhesión a entrecaras de líquido-líquido. Entre ellos se encuentran el **fraccionamiento por emulsión** [Eldib, "Foam and Emulsion Fractionation", en la obra de Kobe y McKetta (Eds.), *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, vol. 7, p. 66, Interscience, New York, 1963], que es análoga del fraccionamiento por espuma y el **fraccionamiento por gotitas** [Lemlich, *loc. cit.*; Strain, *J. Phys. Chem.*, **57**, 638 (1953)], que es análogo al fraccionamiento por burbujas. De modo similar, la antigua operación de beneficio denominada flotación en aceite masivo (Gaudin, *Flotation*, 2a. ed., McGraw-Hill, New York, 1957) es análoga a la flotación moderna de minerales. En general, a los

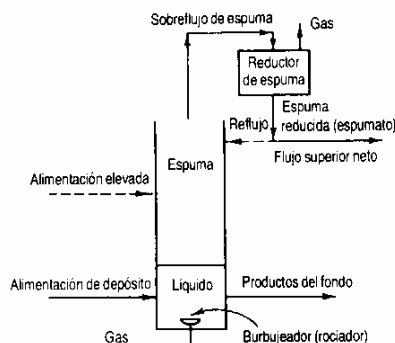


FIG. 17-66 Cuatro modalidades alternativas de operación de flujo continuo con una columna de fraccionamiento por espuma: 1) El modo más simple se ilustra mediante las líneas continuas. 2) La operación de enriquecimiento emplea la línea de reflujo de guiones. 3) En la operación de agotamiento, la línea de guiones elevada de alimentación a la espuma reemplaza a la línea continua de alimentación a la poza. 4) Para operaciones combinadas, se usan tanto el reflujo como una alimentación elevada a la espuma.

métodos de separación por tanta atención como a los 1

De entre estos últimos, avanzado más en lo que Afortunadamente, parte d dos mediante burbujas de Adsorción La separa vidad de la adsorción en la adsorción de los materia (Gibbs, *Collected Works*,

dy

Γ_i es el exceso superficial 2a. ed., Academic, New fines, basta considerar Γ_i bido i en la superficie, en constante de gas, T es la cial y a_i es la actividad d el material que se conce sión superficial y viceve terminar, en forma prelin separar.

Cuando se aplica a un traciones por debajo de (17-121) se simplifica p

I

C es la concentración n En algunas condicione bién a un surfactante id

En general, se pued espuma se encuentra pu ma de una monocapa t tante de Γ_s , con frecue peso molecular de vari traza siguen la isoterm concentración sea suficien concentraciones, se pa de otro tipo (Davies y

Factores que afect ver afectada adversan tor. También se puede pite para obtener la su tor-coligado [Schnep *Progr.*, **55**(5), 42 (195

El exceso de colect micelas en la masa qu a la superficie. El efe teóricamente [Lemlic de Perry (ed.), *Progre cience*, New York, 1' [Lemlich (ed.) *Adsor*, New York, 1972]; si

K_1 es K_1 inmediata del colector, C_{sc} , K_2 e C_s . E es la eficacia re cial en función del m ceso superficial del e puede encontrar [Le *Developments in Seq* 1972, pp. 113-127; J. *Dev.*, **12**, 312 (1973)

El efecto de contr equilibrios termodin

métodos de separación por gotitas de adsorción no se les ha dedicado tanta atención como a los métodos por burbujas de adsorción.

De entre estos últimos, el fraccionamiento por espuma es el que ha avanzado más en lo que se refiere a la teoría de ingeniería química. Afortunadamente, parte de esta teoría se aplica también a otros métodos mediante burbujas de adsorción.

Adsorción La separación lograda depende, en parte, de la selectividad de la adsorción en la superficie de las burbujas. En equilibrio, la adsorción de los materiales disueltos sigue a la ecuación de Gibbs (Gibbs, *Collected Works*, Longmans Green, New York, 1928).

$$d\gamma = -RT\Gamma_i d \ln a_i \quad (17-121)$$

Γ_i es el exceso superficial (Davies y Rideal, *Interfacial Phenomena*, 2a. ed., Academic, New York, 1963). Para dar la mayor parte de los fines, basta considerar Γ_i como la concentración de componente adsorbido i en la superficie, en unidades de, por ejemplo, g. mol/cm². R es la constante de gas, T es la temperatura absoluta, y γ es la tensión superficial y a_i es la actividad del componente i . El signo menos muestra que el material que se concentra en la superficie reduce, en general, la tensión superficial y viceversa. Esto puede ser a veces una guía para determinar, en forma preliminar, cuáles son los materiales que se pueden separar.

Cuando se aplica a un surfactante no iónico, en agua pura, a concentraciones por debajo de la concentración micelar crítica, la ecuación (17-121) se simplifica para dar la ecuación (17-122):

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C_i} \quad (17-122)$$

C_i es la concentración masiva y el subíndice i se refiere al surfactante. En algunas condiciones, la ecuación (17-122) se puede aplicar también a un surfactante iónico (Lemlich, *loc. cit.*).

En general, se puede considerar que el principal surfactante en la espuma se encuentra presente en las superficies de las burbujas en forma de una monocapa adsorbida, con un valor sustancialmente constante de Γ_i , con frecuencia del orden de 3×10^{-10} g. mol/cm², para un peso molecular de varios centenares. Por otra parte, los materiales de traza siguen la isoterma de adsorción lineal, $\Gamma_i = K_i C_i$; cuando su concentración sea suficientemente baja. Para un intervalo más amplio de concentraciones, se puede aplicar un tipo de isoterma de Langmuir o de otro tipo (Davies y Rideal, *loc. cit.*).

Factores que afectan la adsorción K_i para un coligado se puede ver afectada adversamente (reducida) por una insuficiencia del colector. También se puede reducir debido a un exceso de colector, que compite para obtener la superficie disponible contra el complejo de colector-coligado [Schnepf, Gaden, Mirocznik y Schonfeld, *Chem. Eng. Progr.*, 55(5), 42 (1959)].

El exceso de colector puede reducir también la separación, al formar micelas en la masa que adsorbe parte del coligado, evitando que llegue a la superficie. El efecto de las micelas en K_i para el coligado se da teóricamente [Lemlich, "Principles of Foam Fractionation", en la obra de Perry (ed.), *Progress in Separation and Purification*, vol. 1, Interscience, New York, 1968, cap. 1] por medio de la ecuación (17-123) [Lemlich (ed.) *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Academic, New York, 1972]; si Γ_s es constante cuando $C_s > C_{sc}$:

$$\frac{1}{K_2} = \frac{1}{K_1} + \frac{C_s - C_{sc}}{\Gamma_s E} \quad (17-123)$$

K_1 es K_i inmediatamente por debajo de la concentración micelar crítica del colector, C_{sc} . K_2 es K_i en alguna concentración más alta de colector, C_s . E es la eficacia relativa, al adsorber coligado, del colector superficial en función del micelar. Generalmente, $E > 1$. Γ_s representa el exceso superficial del colector. Más con respecto a cada una de las K se puede encontrar [Lemlich, "Adsorbable Methods", en Li (ed.), *Recent Developments in Separation Science*, vol. 1, CRC Press, Cleveland, 1972, pp. 113-127; Jahsnani y Lemlich, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 12, 312 (1973)].

El efecto de control de varios iones se puede expresar en función de equilibrios termodinámicos [Karger y De Vivo, *Separation Sci.*, 3, 393

(1968)]. Se han observado similitudes con el intercambio de iones. La selectividad de adsorción contraiónica se incrementa con la carga iónica y disminuye con el número de hidratación [Jorne y Rubin, *Sep. Sci.*, 4, 313 (1969); y Kato y Nakamori, *J. Chem. Eng. Japan*, 9, 378 (1976)]. Por analogía con otros procesos de separación, la distribución relativa en los sistemas de componentes múltiples se puede analizar en términos del coeficiente de selectividad $\alpha_{mn} = \Gamma_m C_n / \Gamma_n C_m$ [Rubin y Jorne, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8, 474 (1969); *J. Colloid Interface Sci.*, 33, 208 (1970)].

Operación en la modalidad simple Si no hay gradiente de concentración dentro de la poza líquida y si no hay coalescencia dentro de la espuma que se forma, entonces la operación que se muestra mediante las líneas continuas de la figura 17-66 es en realidad la modalidad simple; o sea, una etapa teórica simple de separación. Entonces, se aplicarán las ecuaciones (17-124) y (17-125) a la operación en flujo constante.

$$C_Q = C_W + (GST_W/Q) \quad (17-124)$$

$$C_W = C_F - (GST_W/F) \quad (17-125)$$

C_F , C_W y C_Q son las concentraciones de la sustancia en cuestión (que puede ser un coligado o un surfactante) en la corriente de alimentación, el flujo del fondo y el espumato (espuma reducida), respectivamente. G , F y Q son los flujos volumétricos del gas, la alimentación y el espumato, respectivamente. Γ_W es el exceso superficial en equilibrio con C_W . S es la razón de superficie a volumen para una burbuja. Para una burbuja esférica, $S = 6/d$, en donde d es el diámetro de burbuja. Para la variación de los tamaños de burbujas, d se debe considerar como $2nd^3/En_d^2$, en donde n_i es el número de burbujas con un diámetro d_i en una región representativa de espuma.

Determinación de Γ Se pueden utilizar ya sea la ecuación (17-124) o la (17-125) para determinar indirectamente el exceso superficial, a partir de mediciones experimentales. Para asegurar un acercamiento estrecho a la operación como etapa teórica simple, la coalescencia en la espuma que se eleva se debe minimizar manteniendo una relación apropiada de gas y una altura baja de la espuma [Brunner y Lemlich *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 2, 297 (1963)]. Estas precauciones se aplican, sobre todo, al utilizar la ecuación (17-124).

Para fines de experimentación en laboratorio, resulta a veces conveniente reciclar directamente el espumato a la poza en forma análoga a un alambique en equilibrio. Esto elimina la corriente de alimentación y la del fondo y permite que se utilice un método más seguro para el funcionamiento en estado estacionario. Sin embargo, este reciclaje puede no ser aconsejable para las mediciones de coligado en presencia de micelas de colector que se disocian con lentitud.

Con el fin de evitar los efectos falsos en el laboratorio, es aconsejable utilizar un gas químicamente inerte prehumedecido.

Tamaños de burbujas Con ciertos errores (de Vries, *Foam Stability*, Rubber-Stichting, Delft, 1957), los diámetros de las burbujas de espuma se pueden medir fotográficamente. Algunos de estos errores se pueden minimizar al tener cuidados para generar burbujas de tamaño bastante uniforme, por ejemplo, utilizando un burbujeador con orificios idénticos, o un burbujeador con un solo orificio (que permita un flujo de gas). De otro modo, debe incorporarse una corrección para el sesgo de muestreo estadístico plano en la espuma, con los diámetros reales [de Vries, *op. cit.*] o los diámetros truncados [Lemlich, *Chem. Eng. Commun.*, 16, 153 (1982)]. Además, la segregación de tamaño puede reducir aproximadamente a la mitad de la desviación estándar al disminuir el diámetro medio de la burbuja mural [Cheng y Lemlich, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22, 105 (1983)]. Los diámetros de burbuja se pueden medir también en una poza líquida, ya sea en forma fotográfica o indirecta, mediante la medición de su velocidad de flujo volumétrico o la determinación estroboscópica de su frecuencia [Leonard y Lemlich, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 11, 25 (1965)].

Los tamaños de burbujas en formación aumentan en general con la tensión superficial y el diámetro de los orificios. La predicción de tamaños en grupos a partir de orificios múltiples es muy difícil. En soluciones acuosas de baja tensión superficial, son comunes los diámetros

o

Flotación de coloides adsorbentes

materiales disueltos en forma de coloides y la flota-precipitado mediante un método de Larson y Ray "Precipitate (Eds.), *Unit Processes in Chemical Engineering*, New York, 1964)]. Recuerdo de flotación de pre-requiere en absoluto un *Chem.*, 18, 52 (1968)]. Incluso cuando no haya es-arrogado. En el fraccio-blemente al prolongar la erical [Dorman y Lem-1, las burbujas ascenden- en la parte superior de- do un gradiente de con- la separación. El frac- sea por sí solo o como- nador de espuma, quizá- spumante.

ido no miscible sobre el- sitado por las burbujas, r, New York, 1962). El- humedecer el material. a lograda en esa forma- cionamiento por burbu-

urbujas de adsorción se- gotitas de adsorción- bods", *Ind. Eng. Chem.*, 5, puesto que incluyen- do-líquido. Entre ellos- ón [Eldib, "Foam and- cKetta (Eds.), *Advan-* 7, p. 66, Interscience,- niento por espuma y el- Strain, *J. Phys. Chem.*,- ento por burbujas. De- denominada flotación- Graw-Hill, New York, rales. En general, a los

de burbujas del orden de 1 mm. Por lo general, las burbujas producidas por técnicas más complicadas, como, por ejemplo, flotación por presión o vacío, son más pequeñas, con diámetros del orden de 0.1 mm o menos.

Enriquecimiento y agotamiento A diferencia del fraccionamiento por espuma simple verdadero, sin cambios significativos del diámetro de las burbujas, la coalescencia en una columna de espuma destruye parte de la superficie de las burbujas y libera materiales adsorbidos para que desciendan a través de la espuma que se eleva. Este flujo descendente constituye un reflujo interno, que enriquece la espuma ascendente mediante una acción a contracorriente. El resultado es un espumato más rico, o sea, con un valor más alto de C_Q que el que se puede obtener a partir de la etapa simple teórica de la modalidad simple correspondiente. Con frecuencia, hay una coalescencia importante en la espuma que se eleva; pero el efecto sobre el diámetro de las burbujas y el enriquecimiento se suele pasar por alto con frecuencia.

Se puede proporcionar un reflujo externo al hacer regresar parte de la espuma reducida exteriormente a la parte superior de la columna. Se ha verificado el efecto de concentración del reflujo, incluso para una sustancia que satura la superficie [Lemlich y Lavi, *Science*, 134, 191 (1961)].

La introducción de la alimentación a la espuma a cierta distancia por encima de la poza contribuye a facilitar la operación de agotamiento. El flujo resultante a contracorriente de la espuma purifica todavía más el fondo, o sea, reduce C_W .

En la figura 17-66 se muestran las operaciones de enriquecimiento, agotamiento y las combinadas.

Teoría de columna de espuma Se considera que las corrientes a contracorriente dentro de la espuma consisten *realmente* en una corriente descendente de líquido intersticial (igual que cero para la modalidad simple) y un flujo ascendente de líquido intersticial más la superficie de burbujas. (Al considerar esta superficie ascendente como análoga a un vapor, la operación general es análoga, en cierto sentido, a la destilación *con arrastre*.)

Una concentración eficaz $\bar{C}$ en la corriente ascendente, a cualquier nivel de la columna, se define mediante la ecuación (17-126):

$$\bar{C} = C + (G\Gamma/U) \quad (17-126)$$

en donde U es el flujo volumétrico de líquido intersticial de flujo ascendente, C es la concentración en este líquido ascendente a ese nivel y Γ es el exceso superficial en equilibrio con C . Se debe incluir cualquier efecto de las micelas.

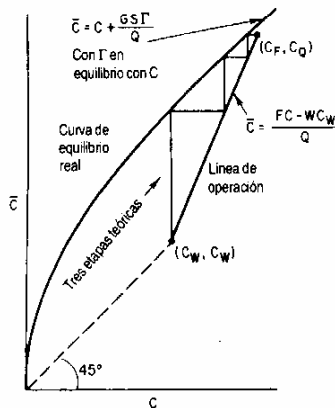


FIG. 17-67 Determinación gráfica de etapas teóricas para una columna agotadora de fraccionamiento por espuma.

Para simplificar, U se puede equiparar por lo común a Q . A continuación, se puede trazar una curva de equilibrio eficaz a partir de la ecuación (17-126) en términos de C , o mejor aún, $\bar{C}$, en función de C .

Se han determinado líneas de operación en la forma habitual a partir de balances de materiales. La pendiente de cada una de esas líneas, es $\Delta C/\Delta C_W = L/U$; donde L es el caudal del flujo descendente en la sección particular de la columna y C es la concentración en la corriente descendente.

El número de etapas teóricas se puede determinar a continuación en las formas habituales. En la figura 17-67 se ilustra un cálculo gráfico para un agotador.

Por el contrario, el número de unidades de transferencia (NTU) en la espuma, basado, por ejemplo, en la corriente ascendente, se puede determinar a partir de la ecuación (17-127):

$$NTU = \int_{\bar{C}_W}^{\bar{C}_Q} \frac{d\bar{C}}{\bar{C} - C} \quad (17-127)$$

$\bar{C}^*$ se relaciona con C mediante la curva de equilibrio eficaz y $\bar{C}_W^*$ se relaciona similarmente con C_W . $\bar{C}$ se relaciona con C mediante la línea de operación.

Para ilustrar analíticamente la integración anterior, la ecuación (17-127) se convierte en la (17-128) para el caso de una columna de agotamiento que retira un coligado sujeto a la isoterma de equilibrio lineal $\Gamma = KC$.

$$NTU = \frac{F}{GSK - W} \ln \frac{FW + F(GSK - W)C_F/C_W}{GSK(GSK + F - W)} \quad (17-128)$$

En otra ilustración, la ecuación (17-127) se convierte en la (17-129) para una columna de enriquecimiento que concentra un surfactante con una constante Γ :

$$NTU = R \ln \frac{RG\Gamma(F - D)}{(R + 1)G\Gamma(F - D) - (R + 1)FD(C_D - C_F)} \quad (17-129)$$

A menos que se prolongue a propósito la poza de líquido en forma vertical para dar una separación adicional mediante el fraccionamiento por burbujas, se considera habitualmente que representa una etapa teórica. Por lo común, es suficiente una inmersión del burbujeador de 30 cm más o menos, para un soluto con un peso molecular que no exceda varios centenares.

En un agotador de coligados, puede ser necesario agregar cierta cantidad de colector a la poza, así como también a la alimentación, debido a que también se separa el colector.

Ecuaciones limitantes Si se incrementa suficientemente la altura de una columna de fraccionamiento por espuma, se desarrollará un punto de acumulación de concentración entre las corrientes intersticiales a contracorriente (Brunner y Lemlich, *loc. cit.*). Para un enriquecedor, la separación obtenida se acercará a las predicciones de la ecuación (17-130) y, de modo interesante, a la ecuación (17-125).

$$C_D = C_W + (G\Gamma W/D) \quad (17-130)$$

D es el flujo volumétrico al que se retira espumato neto (producto neto del líquido superior). $D = Q/(R + 1)$. La concentración en el espumato neto es C_D . En el caso habitual de rompimiento total de espuma (no desflamación), $C_D = C_Q$.

Si la columna alta es un agotador, la separación se acercará a la de las ecuaciones (17-131) y (17-132):

$$C_Q = C_F + (G\Gamma F/Q) \quad (17-131)$$

$$C_W = C_F - (G\Gamma F/W) \quad (17-132)$$

Para una columna combinada suficientemente alta, la separación se acercará a la de las ecuaciones (17-133) y (17-132):

$$C_D = C_F + (G\Gamma F/D) \quad (17-133)$$

La formación de micelas en el divisor o reductor de espuma no afecta las ecuaciones limitantes, debido a la oportunidad teóricamente ilimitada en una columna suficientemente alta para su transferencia del

reflujo a la corriente "tionation", capítulo 1

En la práctica, el reflujo y de varios picos limitantes, a espuma y que el reflujo

Operación de las corrientes intersticiales En la práctica, el reflujo y de varios picos limitantes, a espuma y que el reflujo

Se deben evitar la taponamiento o disminuye la velocidad superficial apropiada [Hastings, disertación, East Lansing Process Des. Dev., 1 (1965)]. El contenido, mediante Colloid Interface Science, a medida D=3K [Lemlich, J

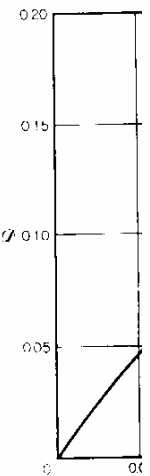


FIG. 17-68 Relación entre la conductividad y la concentración. *face Sci.*, 73, 224 (1961)

mún a Q . Acontinua-
az a partir de la ecua-
en función de C .

orma habitual a partir
una de esas líneas, es
endente en la sección
a en la corriente des-

nar a continuación en
tra un cálculo gráfico

nsferencia (NTU) en
ascendente, se puede

(17-127)

librio eficaz y $\bar{C}_w$ se
n C mediante la línea

rior, la ecuación (17-
na columna de agota-
a de equilibrio lineal

$\frac{C_F}{C_W}$ (17-128)
- W)

vierte en la (17-129)
centra un surfactante

)
1) $FD(C_D - C_F)$
(17-129)

a de líquido en forma
nte el fraccionamien-
representa una etapa
in del burbujeador de
molecular que no ex-

rio agregar cierta can-
alimentación, debido

icientemente la altura
a, se desarrollará un
as corrientes intersti-
rit). Para un enrique-
diciones de la ecua-
ón (17-125).

(17-130)

o neto (producto neto
ción en el espumato
total de espuma (no

on se acercará a la de

(17-131)

(17-132)

alta, la separación se
2):

(17-133)

x de espuma no afec-
dad teóricamente ili-
a su transferencia del

reflujo a la corriente ascendente [Lemlich "Principles of Foam Fractionation", capítulo 1 en Perry (ed.), *Progress in Separation and Purification*, vol. 1, Interscience, New York, 1968].

En la práctica, el rendimiento de una columna de espuma bien mane-
jada y de varios pies de altura se puede acercar en realidad a las ecua-
ciones limitantes, a condición de que haya poca canalización en la es-
puma y que el reflujo no exista o se encuentre presente a un gasto bajo.

Operación de la columna Para asegurar un contacto íntimo entre
las corrientes intersticiales a contraflujo, la fracción de volumen de
líquido en la espuma se debe mantener por debajo de, aproximadamen-
te, 10% y cuanto más bajo, mejor. Asimismo, son convenientes los
tamaños de burbujas bastante uniformes. Las burbujas de espuma se
reunirán en esa forma como poliedros agudos, más que como esferas,
y la succión en los capilares (bordes de Plateau) formados de ese modo
fomentarán una buena distribución del líquido y un contacto adecua-
do. Para dejar margen para esta desviación conveniente de la esferici-
dad, $S = 6.3/d$ en las ecuaciones para el funcionamiento de la columna
de enriquecimiento, la de agotamiento y la combinada [Lemlich,
Chem. Eng., 75(27), 95 (1968); 76(6), 5 (1969)]. El diámetro d se re-
fiere todavía a la esfera.

Se deben evitar las desviaciones importantes o la canalización visi-
ble del flujo taponado de espuma, en caso necesario ampliando la co-
lumna o disminuyendo el flujo de gas y/o líquido. Probablemente, la
velocidad superficial del gas no debería exceder de 1 o 2 cm/s. En con-
diciones apropiadas se han descubierto valores de HTU de varios cm
[Hastings, disertación de Ph.D. ante la Universidad del Estado de Mi-
chigan, East Lansing, 1967; y Jashnani y Lemlich, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 12, 312 (1973)]. La altura de la columna de espuma
equivale a $NTU \times HTU$.

Para columnas más anchas que unos cuantos centímetros, se deben
utilizar distribuidores de alimentación y reflujo, sobre todo para la es-
puma húmeda [Haas y Johnson, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 11, 319
(1965)]. El contenido del líquido dentro de la espuma se puede moni-
torear, mediante técnicas conductimétricas [Chang y Lemlich, *J. Colloid Interface Sci.*, 73, 224 (1980)]. Véase la figura 17-68. Teóricamente, a medida que el límite $D = K = 0$ se aproxima muy de cerca
 $D = 3K$ [Lemlich, *J. Colloid Interface Sci.*, 64, 107 (1978)].

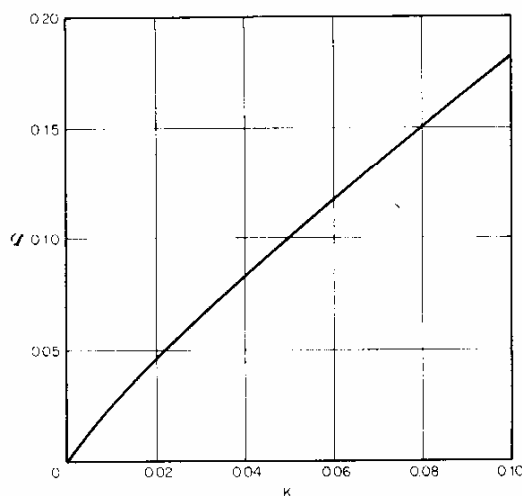


FIG. 17-68 Relación empírica entre D , la fracción volumétrica de líquido, en espuma común polidispersa y K , la conductividad eléctrica de la espuma dividida entre la conductividad eléctrica del líquido. [Chang y Lemlich, *J. Colloid Interface Sci.*, 73, 224 (1980).]

La espuma húmeda se puede manejar en una columna de cachuchas de burbujeo [Wace y Banfield, *Chem. Process Eng.*, 47, (10), 70 (1966)] o en una columna de platos perforados [Aguayo y Lemlich, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 13, 153 (1974)]. Alternativamente, se pueden conectar columnas individuales cortas para que funcio-
nen a contracorriente [Banfield, Newson y Alder, *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 1, 3 (1965); Leonard y Blacyki, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, 358 (1978)].

Es posible utilizar un flujo elevado de gas para alcanzar un rendi-
miento máximo en la modalidad simple [Wace, Alder y Banfield, *AE-RE-R5920*, U. K. Atomic Energy Authority (1968)] porque la canali-
zación no es un factor importante en esa modalidad. Se puede utilizar
una sección horizontal de drenaje en la parte superior [Haas y Johnson,
Ind. Eng. Chem. Fundam., 6, 225 (1967)]. La dispersión sumamente
móvil que se produce mediante un flujo muy alto de gas no es una
espuma real, sino que se trata, más bien, de lo que se conoce como
emulsión de gas [Bikerman, *Ind. Eng. Chem.*, 57(1), 56 (1965)].

A veces, se puede utilizar un flujo muy bajo de gas en una columna
de varios pies de altura con reflujo interno, para efectuar separaciones
difíciles de multicomponentes en operaciones por lotes [Lemlich,
"Principles of Foam Fractionation", cap. 1 en Perry (ed.), *Progress in Separation and Purification*, vol. 1, Interscience, New York, 1968)].

El mismo fin se puede lograr con operación continua a reflujo exter-
no total mediante un pequeño codo en U, en la línea de reflujo, para la
retención del espumato [Rubin y Melech, *Can. J. Chem. Eng.*, 50, 748
(1972)].

La espuma lentamente ascendente en una columna alta se puede uti-
lizar como sorbente para las separaciones cromatográficas continuas
[Talman y Rubin, *Sep. Sci.*, 11, 509 (1976)]. También se utilizan flujos
bajos de gas en columnas cortas para producir el espumato de la flota-
ción de iones en operaciones por lotes, la microflotación y la flotación
de precipitados.

Sobreflujo y drenaje de espuma El índice de sobreflujo de espu-
ma sobre una base libre de gas (o sea, el flujo total volumétrico de
espumato Q) se puede estimar a partir de una teoría detallada para el
drenaje de espuma [Leonard y Lemlich, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 11,
18 (1965)]. A partir de la relación resultante para el sobreflujo [Fanlo
y Lemlich, *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 9, 75, 85 (1965)], la ecua-
ción (17-134) se puede utilizar como una aproximación conveniente a
la teoría, para evitar el uso del método de prueba y error, en el intervalo
usual de interés, para la espuma con bajo contenido de líquido, que
asciende en flujo taponado:

$$\frac{Q}{G} = 22 \left(\frac{v_G^3 \mu \mu_s}{g \rho^3 d^6} \right)^{1/4} \quad (17-134)$$

La velocidad superficial del gas v_G es G/A , donde A es el área hori-
zontal de la sección transversal de la columna vertical de espuma. Ade-
más, g es la aceleración de la gravedad, ρ es la densidad del líquido,
 μ es la viscosidad común del líquido y μ_s es la viscosidad eficaz de la
superficie.

Para considerar la falta de homogeneidad en el diámetro de las bur-
bujas, d en la ecuación (17-134) debe tomarse como $\sqrt{\sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i}$ y
evaluarse en la parte superior de la columna si la coalescencia es sig-
nificativa en la espuma ascendente. Obsérvese que este d promedio
para el sobreflujo difiere del utilizado antes para S . Además, véase
"Diámetros de las burbujas", en relación con la corrección para el ses-
go de muestreo estadístico plano y la presencia de segregación de ta-
maño en la pared.

Por razones teóricas, Q , determinado a partir de la ecuación (17-
134) se debe multiplicar por el factor $(1 + 3Q/G)$ para obtener un valor
final de Q . Sin embargo, para espuma de bastante bajo contenido líqui-
do, esta multiplicación puede ser omitida con un margen pequeño de
error.

La viscosidad superficial eficaz se determina mejor mediante expe-
rimentos con el sistema de que se trata, seguidos por cálculos de retro-
ceso mediante la ecuación (17-134). A partir de los precursores a la
ecuación (17-134), tales experimentos han dado valores de μ_s del or-

den de 10^{-4} dina-s/cm para surfactantes comunes en agua, a la temperatura ambiente, lo que coincide con las mediciones independientes [Lemlich, *Chem. Eng. Sci.*, **23**, 932 (1968); Shih y Lemlich, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **13**, 751 (1967)]. Sin embargo, el valor elevado esperado de μ_s para las soluciones acuosas de sustancias que forman películas, como la saponina y la albúmina, no se alcanzaron debido, quizá, a su comportamiento superficial no newtoniano [Shih y Lemlich, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**, 254 (1971); y Jashnani y Lemlich, *J. Colloid Interface Sci.*, **46**, 13 (1974)].

La teoría del drenaje no resulta válida para columnas de sección transversal tortuosa, tapones grandes de gas o una fuerte coalescencia en la espuma que se eleva.

Coalescencia de la espuma. La coalescencia es de dos tipos: el primero es el crecimiento de las mayores burbujas de espuma a expensas de las menores, debido a la difusión de gas entre burbujas, que es el resultado del hecho de que las burbujas de menor tamaño tienen presiones internas un poco mayores [Adamson, *The Physical Chemistry of Surfaces*, 3a. ed., Wiley, New York, 1976]. Las burbujas pequeñas pueden llegar, incluso, a desaparecer por completo. En principio, la velocidad a que se lleva a cabo este tipo de coalescencia se puede estimar [Ranadive y Lemlich, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 392 (1979)].

El segundo tipo de coalescencia se debe a la ruptura de películas entre burbujas adyacentes [Vrij y Overbeek, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 3074 (1968)]. Su velocidad parece seguir la cinética de reacción de primer orden con respecto al número de burbujas [New Proc. 4th Int. Congr. Surface Active Substances, Brussels, 1964, **2**, 1167 (1967)], y disminuir en función del espesor de la película [Steiner, Hunkeler y Harland, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **55**, 153 (1977)]. Muchos factores están incluidos [Bikerman, *Foams*, Springer-Verlag, New York, 1973; y Akers (ed.), *Foams*, Academic, New York, 1976].

Los dos tipos de coalescencia pueden ser importantes en la separación por espuma que se caracterizan por velocidades bajas de flujo de gas, como la flotación iónica por lotes, que produce espuma portadora de nata, con un tiempo de residencia relativamente largo. Por otra parte, con el flujo relativamente alto de gas en el fraccionamiento por espuma, el tiempo de residencia suele ser demasiado corto para que el primer tipo sea importante y, si la espuma es suficientemente estable, puede carecer de importancia incluso el segundo tipo de coalescencia.

A diferencia del caso para la ecuación (17-134), cuando la coalescencia es importante, es mejor determinar S a partir de d , evaluada al nivel de alimentación, mediante las ecuaciones (17-131) a (17-133) y en la superficie de la poza, mediante las ecuaciones (17-125) y (17-130).

Reducción de la espuma. Por lo común, es conveniente reducir la espuma de sobreflujo. Esto se puede lograr por medios químicos [Bikerman, *op. cit.*], si no utiliza reflujo externo, o bien, por medios térmicos [Kishimoto, *Kolloid-Z.*, **192**, 66 (1963)], si la degradación del producto superior no es un factor importante.

La espuma se puede romper o reducir también con un cesto perforado giratorio [Lemlich, "Principles of Foam Fractionation", en Perry (ed.), *Progress in Separation and Purification*, vol. 1, Interscience, New York, 1968, cap. 1]. Si el espumato es acuoso (como sucede casi siempre, la operación se puede mejorar mediante la descarga sobre teflón, en lugar de vidrio [Haas y Johnson, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **11**, 319 (1965)]). Para romper la espuma se puede utilizar una turbina [Ng, Mueller y Walden, *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 439 (1977)]. La espuma que no es sobreestable, ha sido reducida al deslizar un espumato sobre ella [Brunner y Stephan, *Ind. Eng. Chem.*, **57**(5), 40 (1965)]. La espuma se puede reducir también mediante métodos sónicos o ultrasónicos, un disco giratorio y otros medios [Ohkawa, Sakagami, Sakai, Futai y Takahara, *J. Ferment. Technol.*, **56**, 428, 532 (1978)].

Si se desea, se puede lograr la desflemación (reducción parcial de la espuma para dar reflujo), ampliando simplemente la parte superior de la columna, a condición de que la espuma no sea demasiado estable. De otro modo, se puede utilizar uno de los métodos más positivos de reducción de la espuma para lograr la desflemación.

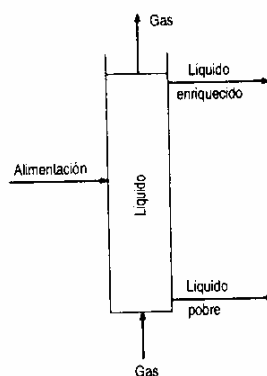


FIG. 17-69 Fraccionamiento continuo por burbuja.

Fraccionamiento por burbuja. En la figura 17-69 aparece un fraccionamiento continuo por burbuja. Esta operación se puede analizar de manera simplificada en términos del transporte ascendente adsorbido, que incrementa el gradiente de concentración y la dispersión en el líquido, que reduce dicho gradiente [Lemlich, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **12**, 802 (1966); **13**, 1017 (1967)].

Como ejemplo, considérese el caso límite, en el que la corriente de alimentación y las dos corrientes de salida de líquido en la figura 17-69 son iguales a cero, lo que da por resultado una operación intermitente. A régimen permanente, la velocidad del transporte ascendente adsorbido es igual a la velocidad de la dispersión descendente, o sea, $a/\Gamma = DAdC/dh$. Donde a representa el área superficial de una burbuja; f es la frecuencia de formación de las burbujas; D es el coeficiente de dispersión (difusión eficaz), basado en el área de la sección transversal de la columna A , y C es la concentración a la altura h dentro de la columna.

Existen varias relaciones opcionales para Γ [Lemlich, *op. cit.*]. Para mayor sencillez, considérese $\Gamma = K'C$ donde K' no es necesariamente igual que la constante de equilibrio K . Al sustituir e integrar desde la condición límite de $C = C_B$ cuando $h = 0$, se obtiene

$$C/C_B = \exp (Jh) \quad (17-135)$$

C_B es la concentración en el fondo de la columna y el parámetro $J = K'af/DA$. Al combinar la ecuación (17-135) con un balance de materia para el caso del soluto en la carga inicial de líquido, se obtiene

$$\frac{C}{C_i} = \frac{JH \exp (Jh)}{\exp (JH) - 1} \quad (17-136)$$

C_i es la concentración en la carga inicial y H es la altura total de la columna.

El método siguiente ha sido ampliado para el flujo continuo permanente, como se muestra en la figura 17-69 [Cannon y Lemlich, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **68**(124), 180 (1972); Bruin, Hudson y Morgan, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 175 (1972); y Wang, Granstrom y Kown, *Environ. Lett.*, **3**, 251 (1972), **4**, 233 (1973), **5**, 71 (1973)]. La ampliación incluye un método aproximado para la estimación de la ubicación óptima de la alimentación, así como un análisis detallado del rendimiento de la columna, en el que se consideran los diferentes fenómenos locales alrededor de cada burbuja que se eleva [Cannon y Lemlich, *op. cit.*].

En concordancia con los experimentos [Shah y Lemlich, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**, 350 (1970); y Garmendia, Perez y Katz, *J. Chem. Educ.*, **50**, 864 (1973)], la teoría demuestra que el grado de separación obtenido se incrementa a medida que se alarga la columna de líquido, mas por desgracia disminuye al aumentar el diámetro de la columna. En términos simples, este último efecto se puede atribuir al incremento

en el coeficiente de dispersión de la columna.

En relación con esto verticalmente [Valdes-J., **21**, 400 (1975)]. De líquido tienden a elevar flujo descendente de lí forma considerable el tical con fraccionamiento.

Las burbujas que sal cionamiento pueden a adsorbido, en forma de artículos, *J. Geophys.* luto residual se agota e debe reemplazarse por

Este acarreo de las tarse durante el rompí vertir la contaminación sería deseable recircul cada si los vapores de corporan a la corriente ción [Maas, *Sep. Sci.*,

Una pequeña cantí vo adecuado en el líq ción [Shah y Lemlich se puede mejorar med de líquido o, cuando adsorbido en el sobn hacer flotar en la pa gradiente de concent pal, combinado con l dará por resultado un y la sorción en disolv

Sistemas separad señalan en la literatur Separation", en Scho Techniques, Intersci Chem., **60**(10), 16 (1 tion and Deactivatio Atomizdat, Moscú, 1 leculas, en ruso, Ned ble Separation Tech "Adsorbable Methods. Science, vol. 1, CRC Eng. J., **9**, 93 (1975) hods, **6**, 221 (1977); ker, New York, 1981

Entre las muchas cuantas. Exceptuam nerales), que se trat importantes suelen

Una unidad espur sulfonato de alquil-4 a cerca de 1 mg/l, ut más de 0.03 [Brunn Stephan, *Civ. Eng.*, que maneja más de un rendimiento simi taminantes; sin err bles, se suspendió e aguas negras munic

Otras aplicacion nación incluyen la f gras, mediante la d Scherfig y Eckhoff Techniques to Was Bubble Separation

en el coeficiente de dispersión, en función del aumento de diámetro de la columna.

En relación con esto último, es importante que la columna se alinee verticalmente [Valdes-Krieg, King y Sephton, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 21, 400 (1975)]. De otra manera, las burbujas con su arrastre de líquido tienden a elevarse por un lado de la columna, lo que causa un flujo descendente de líquido en el otro lado, con lo que se destruye en forma considerable el gradiente de concentración. Una columna vertical con fraccionamiento por espuma también debe alinearse con cuidado.

Las burbujas que salen por la parte superior de una columna de fraccionamiento pueden acarrear una cantidad considerable de material adsorbido, en forma de aerosol con gotas de película muy fina [varios artículos, *J. Geophys. Res.*, 77(27), (1972)]. Si el soluto residual se agota en forma apreciable, C_1 en la ecuación (17-136) debe reemplazarse por la concentración residual promedio.

Este acarreo de las gotas de la película, que también puede presentarse durante el rompimiento de la espuma, en ciertos casos puede convertir la contaminación del agua en contaminación del aire. De ser así, sería deseable recircular el gas. Esta recirculación también está indicada si los vapores de hidrocarburos u otros productos volátiles se incorporan a la corriente gaseosa para mejorar la selectividad de adsorción [Maas, *Sep. Sci.*, 4, 457 (1969)].

Una pequeña cantidad de colector (agente tensoactivo) u otro aditivo adecuado en el líquido puede mejorar considerablemente la adsorción [Shah y Lemlich, *op. cit.*]. El rendimiento de la columna también se puede mejorar mediante un desnatado de la superficie del estanque de líquido o, cuando sea posible, mediante la eliminación del soluto adsorbido en el sobreflujo de espuma. En forma opcional, se puede hacer flotar en la parte superior un líquido inmiscible. Entonces, el gradiente de concentración en el estanque elevado de líquido principal, combinado con la acción de atrapamiento de la capa inmiscible, dará por resultado una combinación del fraccionamiento por burbuja y la sorción en disolvente.

Sistemas separados Algunas de las diversas separaciones que se señalan en la literatura aparecen en las obras de Rubin y Gaden, "Foam Separation", en Schoen (ed.), *New Chemical Engineering Separation Techniques*, Interscience, New York, 1962, cap. 5; Lemlich, *Ind. Eng. Chem.*, 60(10), 16 (1968); Pushkarev, Egorov y Khrestalev, *Clarification and Deactivation of Waste Waters by Frothing Flotation*, en ruso, Atomizdat, Moscú, 1969; Kuskin y Golman, *Flotation of Ions and Molecules*, en ruso, Nedra, Moscú, 1971; Lemlich (ed.), *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Academic, New York, 1972; Lemlich, "Adsorbable Methods," en Li (ed.), *Recent Developments in Separation Science*, vol. 1, CRC Press, Cleveland, 1972, cap. 5; Grieves, *Chem. Eng. J.*, 9, 93 (1975); Valdes-Krieg, King y Sephton, *Sep. Purif. Methods*, 6, 221 (1977); y Clarke y Wilson, *Foam Flotation*, Marcel Dekker, New York, 1983.

Entre las muchas separaciones señaladas, sólo se dan aquí unas cuantas. Exceptuando el beneficio de los minerales (flotación de minerales), que se trata en la Secc. 21, las aplicaciones industriales más importantes suelen ser las del área del control de la contaminación.

Una unidad espumante de tamaño piloto redujo la concentración de sulfonato de alquil-benceno de 500 000 galones de aguas negras al día a cerca de 1 mg/l, utilizando un G/F de 5 y produciendo un Q/F de no más de 0.03 [Brunner y Stephan, *Ind. Eng. Chem.*, 57(5), 40 (1965); y Stephan, *Civ. Eng.*, 35(9), 46 (1965)]. Una unidad de escala industrial que maneja más de 45 420 m³/día (12 millones de galones diarios) dio un rendimiento similar. La espuma llevaba también consigo otros contaminantes; sin embargo, al aparecer los detergentes biodegradables, se suspendió el fraccionamiento por espuma en gran escala de las aguas negras municipales.

Otras aplicaciones a escala de plantas para el control de la contaminación incluyen la flotación de partículas suspendidas en las aguas negras, mediante la despresurización para liberar aire disuelto [Jenkins, Scherfig y Eckhoff, "Applications of Adsorptive Bubble Separation Techniques to Wastewater Treatment", en Lemlich (ed.) *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Academic, New York, 1972, cap. 14;

y Richter, *Internat. Chem. Eng.*, 16, 614 (1976)]. También se utiliza la flotación con aire disuelto en el tratamiento del agua de desperdicio de las fábricas de pulpa y papel [Coertze, *Prog. Water Technol.*, 10, 449 (1978); y Severeid, *TAPPI* 62(2), 61 (1979)]. Además, existe la flotación por medio de burbujas liberadas en forma electrolítica [Chambers y Cottrell, *Chem. Eng.*, 83(16), 95 (1976)], de polvo de hierro aceitoso [Ellwood, *Chem. Eng.*, 75(16), 82 (1968)] y gran variedad de desperdicios procedentes de los procesos de tratamiento superficial, en los talleres de mantenimiento y reparación de una línea aérea [Roth y Ferguson, *Desalination*, 23, 49, (1977)].

Las grasas y, mediante el empleo de ácido lignosulfónico, las proteínas también pueden someterse a un proceso de flotación en el agua de desperdicio de los rastros y otras instalaciones de procesamiento de alimentos [Hopwood, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 41, M1 (1975)]. Después del tratamiento, el sedimento flotado puede utilizarse para la alimentación de los cerdos.

Un informe sobre la recuperación de proteína a partir del agua de desperdicio del jugo de papa, mediante espuma [Weijenberg, Mulder, Drinkenberg y Stemerding, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17, 209 (1978)] recuerda la recuperación clásica de la proteína de los jugos de papa y remolacha [Ostwald y Siehr, *Kolloid Z.*, 79, 11 (1937)]. A menudo, el pH isoelectrico es una buena selección para el fraccionamiento de la espuma de proteína [Rubin y Gaden, *loc. cit.*]. La adición de una sal para reducir la solubilidad también puede ayudar.

Con el agregado de aditivos adecuados, según sea necesario, la flotación de las aguas de desperdicio de las refinerías reduce su contenido de petróleo a menos de 10 mg/l en operación de planta piloto [Steiner, Bennett, Mohler y Clere, *Chem. Eng. Prog.*, 74(12), 39 (1978)] y en operación a escala completa [Simonsen, *Hydrocarb. Process. Pet. Refiner.*, 41(5), 145 (1962)]. Los experimentos con un colector catiónico para eliminar los aceites confirmaron la teoría [Angelidon, Keskavarz, Richardson y Jameson, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16, 436 (1977)].

Se describe la flotación en la preparación de agua potable, tanto a escala piloto [Hyde, Miller, Packham y Richards, *J. Am. Water Works Assoc.*, 69, 369 (1977)] como a escala industrial [Ward, *Water Serv.*, 81, 499 (1977)].

El sobreflujo, con una velocidad de 2700 m³ (713 000 gal) por día de un espesador de concentrado de zinc se trata por medio de flotación de iones, flotación del precipitado y flotación de las partículas ultrafinas [Nagahama, *Can. Min. Metall. Bull.*, 67, 79 (1974)]. En la flotación del precipitado la superficie de las partículas sólo necesita recubrirse con el colector. Por consiguiente, en principio, se requiere menos colector que el necesario para la eliminación equivalente de iones mediante el fraccionamiento por espuma o la flotación de iones.

Al utilizar un colector aniónico y reflujo externo en una columna combinada (enriquecimiento y agotamiento) de 3.8 cm (1.5 in) de diámetro, con una velocidad de alimentación de 1.63 m/h [40 gal/(h·ft²)], basada en la sección transversal de la columna, el valor de la razón D/F se redujo a 0.00027, con C_w/C_f para el Si^{2+} inferior a 0.001 [Shonfeld y Kibbey, *Nucl. Appl.*, 3, 353 (1967)]. Se han tabulado los informes sobre la separación mediante burbujas de adsorción de 29 metales pesados, radiactivos y de otros tipos [Lemlich, "The Adsorptive Bubble Separation Techniques", en Sabadell (ed.), *Proc. Conf. Traces Heavy Met. Water*, 211-223, Princeton University, 1973. EPA 902/9-74-001, U.S. EPA, Reg. II, 1974]. [Hitchcock, Ph.D. dissertation, University of Missouri, Rolla, 1982] informa sobre la separación de ¹⁵N y ¹⁴N, mediante fraccionamiento por espuma.

Las diferentes separaciones informadas en la literatura incluyen los agentes tensoactivos, iones inorgánicos, enzimas, otras proteínas, otros productos orgánicos, células biológicas y varias partículas y sustancias. La escala de los sistemas varía desde la prueba simple de Crits, para detectar la presencia de agentes tensoactivos en el agua, que se ha demostrado opera en virtud del fraccionamiento transitorio por espuma [Lemlich, *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 497 (1971)], hasta los procesos naturales mediante burbujas de adsorción que ocurren a gran escala en el océano [Wallace y Duce, *Deep Sea Res.*, 25, 827 (1978)]. Para mayor información, véanse los resúmenes citados antes.

do

ira 17-69 aparece un ración se puede analizar el transporte ascendente ad-ración y la dispersión lich, *Am. Inst. Chem.*

el que la corriente de tido en la figura 17-69 eración intermitente. rte ascendente adsor-descente, o sea, erficial de una burbu-bus, D es el coeficiente a de la sección trans-a la altura h dentro de

emlich, *op. cit.*] Para no es necesariamente air e integrar desde la ene

(17-135)

imna y el parámetro con un balance de ma-líquido, se obtiene

(17-136)

a la altura total de la

flujo continuo perma-on y Lemlich, *Chem. in, Hudson y Morgan, Wang, Granstrom y 73), 5, 71 (1973)]. La a la estimación de la un análisis detallado sideran los diferentes e se eleva [Cannon y*

y Lemlich, *Ind. Eng. erez y Katz, J. Chem. l grado de separación i columna de líquido, metro de la columna. tribuir al incremento*

Ejemplo 3: Fraccionamiento por espuma

[Lemlich, *Chem. Eng.*, 75(27), 95 (1968); 76(5), 5 (1969)]. Tomado con autorización especial de *Chemical Engineering*, 16 de diciembre de 1968, copyright 1968 por McGraw-Hill, Inc., New York, N.Y. 10020, y modificado.

Una corriente de desechos acuosos que fluye a razón de 3.785 m³/h (1000 gal/h) contiene una traza de cierto ion tóxico (el coligado). Mediante el fraccionamiento continuo por espuma en la modalidad simple, con diámetro de burbujas de 0.1 cm en la poza líquida, ¿qué flujo de aire y qué diámetro de columna se requieren para reducir la concentración de este ion en un factor de 10, sin producir más de 0.189 m³/h (50 gal/h) de espuma reducida? La adsorción del ion por el surfactante agregado en forma deliberada (el colector) se rige por una isoterma lineal con una constante de equilibrio de 0.09 cm.

Asimismo, si lo anterior requiere una concentración de surfactante de 2×10^{-4} molar en la poza, ¿a qué velocidad se debe proporcionar surfactante al sistema?

Solución. La isoterma lineal de adsorción se puede escribir como $\Gamma_w = KC_w$. Al combinar con la ecuación (17-125) y sustituir $S = 6/d$, se tiene $G = [(C_f - C_w)Fd]/(6KC_w)$. No obstante, en este caso, $C_f = 10 C_w$. Al sustituir la información dada y cancelar C_w , se obtiene:

$$G = \frac{(10 - 1) \times 3.785 \times 0.1}{6 \times 0.09} = 6.31 \text{ m}^3 \text{ de aire/h (3.71 ft}^3 \text{/min)}$$

El surfactante proporcionado debe irse en la espuma y en la corriente del fondo. La cantidad que sale en la primera es $GST_w + QC_w$ por la ecuación (17-124); la cantidad en la última es, simplemente, WC_w (todas las concentraciones se refieren ahora al surfactante y no al ion). Al resumir, mediante la factorización y la observación de que $F = Q + W$, se tiene $GST_w + FC_w$ como flujo de surfactante. A falta de información adicional, T_w para la monolapa de surfactante se considerará como el valor típico de 3×10^{-10} g/mol·cm². Al sustituir, se tiene

$$\text{Flujo de surfactante} = \frac{6.31 \times 6 \times 3 \times 10^{-10}}{0.1 \times 10^{-6}} + \frac{3.785 \times 2 \times 10^{-4}}{10^{-3}}$$

Si el peso molecular del surfactante es, por ejemplo, de 500, esto corresponde a una entrada de surfactante de, aproximadamente, 435 g/h (1 lb/h). Por supuesto, si la corriente contiene ya sustancias tensoactivas se podrá suprimir todo o parte del surfactante agregado.

A continuación, se utiliza la ecuación 17-134 para determinar el diámetro de la columna. A falta de datos sobre las propiedades físicas, la viscosidad μ se estima igual que la del agua a la temperatura ambiente, o sea, 1 cP, que es de 10^{-2} (dinas·s)/cm². De modo similar, $\rho = 1$ g/cm³. La viscosidad superficial μ_s se considera como el valor usual de 10^{-4} (dinas·s)/cm.

En vista de las incertidumbres anteriores, la pequeña corrección de humedad de $1 + 3Q/G$ se omite.

Como $v_0 = G/A$ el reacomodo de la ecuación (17-134) da por resultado

$$A = \frac{61.6 \left(\frac{C_f \mu_s}{\rho Q^4 d^5} \right)^{1/3}}$$

Al sustituir,

$$A = \frac{61.6}{980.6 \times 1} \left(\frac{(6.31)^7 \times 10^{-2} \times (10^{-4})^2}{(0.189)^4 \times (0.1)^5} \right)^{1/3} \times \frac{100}{3600} = 0.255 \text{ m}^2 (2.75 \text{ ft}^2)$$

Esto corresponde a una columna con diámetro $(4A/\pi)^{1/2}$ o sea, aproximadamente 0.57 m (1.87 ft).

Comentarios. En la espuma de sobreflujo, la razón volumétrica de líquido a gas es de $Q/G = 0.189/6.31 = 0.03$. Por ende, se justifica despreciar la corrección de humedad, especialmente en vista de las aproximaciones efectuadas para algunos de los datos de propiedad física.

El Q/G de 0.03 corresponde a una espuma de sobreflujo de menos del 3% de fracción líquida por volumen. Puesto que esto implica una espuma moderadamente seca en la columna propiamente dicha, tal espuma puede ser bastante inestable y coalescerse hasta un grado importante, conforme se eleva. En otras palabras, d en la parte superior de la espuma puede ser considerablemente mayor que d más abajo.

Esto quiere decir que la A que se requiere puede ser significativamente diferente a partir de 0.255 m², o bien, a la inversa, si se mantienen 0.255 m², entonces, el caudal de sobreflujo de la espuma reducida puede ser otro que 0.189 m³/h. Por supuesto, ya que esa coalescencia interna proporcionaría reflujo interno, la operación no se efectuará en forma estricta en la modalidad simple.

Si se desean comentarios adicionales sobre este problema véase la fuente original. Pueden encontrarse problemas ilustrativos adicionales en las obras de Lemlich, "Principles of Foam Fractionation", en Perry (ed.), *Progress in Separation and Purification*, vol. 1, Interscience, New York, 1968, cap. 1. Si se desea más información, véase Lemlich (ed.), *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Academic, New York, 1972; y Grievens, "Adsorptive Bubble Separation Methods", en Elving (ed.), *Treatise on Analytical Chemistry*, parte 1, vol. 5, Wiley, New York, 1982, cap. 9.

TABLA 17-32 **Aj**

	Escala de producción
Poqu coasta, mg/día	
Mediana, g/día	
Grande, kg/día	

gasensa, porque se r sus propios compon de las etapas aumen los procesos por etaj de producción, don costos.

La aplicabilidad d comparando el peso tabla 17-32. El sepa de masa de producci mismo que la destili

El factor de sepa tiende a ser muy pet nen la ventaja de co brio de separación e cha frecuencia, muc paralelo, para abarc tener el rendimiento separación se denor

Uno de los conce topos es capacidad i pliamente en las ob breve y cualitativa, las dos característi miento y enriquecir separación de isotop su rendimiento o si buena medida y, e longitud de las etap de que son conveni rendimientos grand para los procesos d paración relativam unidad es directam factor de separació proporcional a la le de separación de un Mediante un ejemp puede calcular la ca Para un proceso da debe calcular y divi para determinar el

El análisis que si timación aproxima

PROCESOS DE SEPARACIÓN POR DIFUSIÓN

REFERENCIAS GENERALES: Benedict (ed.), "Developments in Uranium Enrichment," *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 73, no. 169, 1977. Benedict y Pigford, *Nuclear Chemical Engineering*, 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1981; London ed., *Separation of Isotopes*, George Newnes, London, 1961. Cohen, *The Theory of Isotope Separation as Applied to the Large-Scale Production of U-235*, National Nuclear Energy Ser., Div. III, vol. 1B, McGraw-Hill, New York, 1951. Pratt, *Countercurrent Separation Processes*, Elsevier, Amsterdam, 1967. Shacter, Von Halle y Hoglund, "Diffusion Separation Methods," in *Standen (ed.), Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, 1979. Villani, *Isotope Separation*, American Nuclear Society Monograph, ANS Publications, 1976.

Se verán aquí los métodos de separación por difusión menos conocidos, como la difusión gaseosa, la difusión térmica, algunos procesos de difusión por presión (centrifugación de gas y tobera de separación) y la difusión de masa. No se intentará dar detalles mecánicos sobre equipos, puesto que se pueden obtener en las referencias. El objetivo es bosquejar las diferentes aplicaciones de esos procesos, describir brevemente los principios de los que depende su funcionamiento y recomendar otras fuentes de información.

Con frecuencia, los ingenieros químicos no conocen bien estos procesos. Todos ellos, excepto la centrifugación de gas, son termodinámicamente irreversibles. Así, aun cuando pueden realizar las separaciones que se encuentran comúnmente en la práctica de ingeniería química, no pueden competir por lo común económicamente con los

procesos más tradicionales y termodinámicamente reversibles. Los procesos tradicionales (p. ej., la destilación y el intercambio químico) muestran factores de separación muy decrecientes conforme los componentes de la mezcla del proceso se van haciendo más similares. La separación se hace más difícil en el caso de isótopos y es aquí donde se pueden aplicar los métodos de separación por difusión.

Cuando el peso atómico de los isótopos sea de menos de aproximadamente 40, habrá diferencias muy significativas en sus propiedades físicas y químicas para poder aplicar métodos de intercambio químico y destilación reversible. Estos procesos se utilizan para separar los isótopos de hidrógeno, litio, boro, carbono, nitrógeno y oxígeno. Por encima de un peso atómico de 40, esos procesos tradicionales tienen factores bajos de separación que hacen que no sean explotables y se prefieren los métodos de separación por difusión. Una excepción a esta regla general fue informada por el French Commissariat à l'Energie Atomique (Comisariado Francés de Energía Atómica) en 1977, cuando anunció que había logrado un rompimiento en la tecnología de intercambio químico y desarrollado un proceso económico de intercambio químico para el enriquecimiento de los isótopos de uranio.

La elección del proceso se ve afectada también por la escala de la producción. Se emplea la difusión térmica para separaciones en pequeña escala, donde sus requisitos relativamente altos de energía (costo de operación) son menos importantes que la facilidad de fabricación y construcción de la planta (costos de capital). Para la producción en pequeña escala no se utilizan procesos por etapas como la difusión

DIFUSIÓN GA

Mecanismo de i
pular para un proce
su efecto de separa
por orificios extre

corrección de humedad

W) da por resultado

$$\left(\frac{W}{W_0}\right)^{1/3} \times \frac{100}{3600}$$

o sea, aproximadamente

volumétrica de líquido a despreciar la corrección es efectuada para algu-

lujo de menos del 3% de una espuma moderada puede ser bastante inexacta. En otras considerablemente mayor

significativamente difiere de 0.255 m³, entonces, otro que 0.189 m³/h. Por un refugio interno, la operación simple.

este problema véase la ilustración adicional "Fractionation", en el vol. 1, "Interscience", véase Lemmon, Academic, New York, 1967, en el parte 1, vol. 5, Wiley,

mente reversibles. Los intercambios químicos se conforman los como más similares. Los gases y es aquí donde se usan.

menos de aproximadamente en sus propiedades de intercambio químico para separar los isótopos de oxígeno. Por encima de las temperaturas de explotación y se usan. Una excepción a esta regla es la tecnología de intercambio de uranio.

Por la escala de las separaciones en pequeñas cantidades de energía (costo de fabricación para la producción en masa como la difusión

TABLA 17-32 Aplicabilidad de varios procesos de separación de isótopos

Escala de producción	Peso isotópico		
	Ligeros (pesos atómicos < 40)	Medianos (pesos atómicos 40-150)	Pesados (pesos atómicos > 150)
Pequeña, mg/día	Difusión térmica electromagnética	Difusión térmica electromagnética	Electromagnética
Mediana, g/día	Destilación, intercambio químico	Centrifugación de gases, difusión de masas	Centrifugación de gases
Grande, kg/día	Destilación, intercambio químico	Difusión gaseosa, centrifugación de gases	Difusión gaseosa, centrifugación de gases, tobera de separación

gasosa, porque se requerirían muchas etapas, cada una de ellas con sus propios componentes complementarios. Puesto que la capacidad de las etapas aumenta normalmente con mayor rapidez que su costo, los procesos por etapas se utilizan sólo para velocidades muy grandes de producción, donde se puede aprovechar al máximo la escala de costos.

La aplicabilidad de los procesos comunes de separación de isótopos, comparando el peso isotópico y la escala de producción, se dan en la tabla 17-32. El separador electromagnético, que es un espectrómetro de masa de producción, se recomienda para operaciones completas, lo mismo que la destilación y el intercambio químico.

El factor de separación por etapas para la separación de isótopos tiende a ser muy pequeño. Los procesos de flujo a contracorriente tienen la ventaja de combinar el equivalente de muchas etapas en equilibrio de separación en una unidad simple. Incluso en este caso, con mucha frecuencia, muchas unidades se tienen que conectar en serie y/o en paralelo, para abarcar el intervalo requerido de concentraciones y obtener el rendimiento necesario. La interconexión de las unidades de separación se denomina cascada.

Uno de los conceptos que se utilizan mucho en la separación de isótopos es capacidad de separación. Esta última se define y analiza ampliamente en las obras que se dan en las referencias citadas. En forma breve y cualitativa, la capacidad de separación es útil porque combina las dos características importantes de cualquier separación, rendimiento y enriquecimiento. Una unidad de separación en un proceso de separación de isótopos se caracteriza por su factor de separación, $\alpha - 1$ y su rendimiento o su capacidad, del que el flujo ascendente L es una buena medida y, en el caso de un proceso continuo, también por la longitud de las etapas. El razonamiento intuitivo lleva a la conclusión de que son convenientes las separaciones grandes que se obtienen con rendimientos grandes. El análisis (véanse las referencias) muestra que, para los procesos de separación de isótopos que tienen factores de separación relativamente pequeños, la capacidad de separación de una unidad es directamente proporcional al rendimiento y al cuadrado del factor de separación y, en el caso de un proceso continuo, inversamente proporcional a la longitud de etapas. Una forma útil para la capacidad de separación de un proceso por etapas se da en la ecuación (17-142). Mediante un ejemplo se puede ilustrar la forma de cómo utilizarse. Se puede calcular la capacidad para una determinada tarea de separación. Para un proceso dado, la capacidad de un elemento de separación se debe calcular y dividirla en la capacidad de separación que se requiere para determinar el número mínimo de elementos que se necesitan.

El análisis que sigue de los procesos individuales permitirá una estimación aproximada de la capacidad de separación de sus elementos.

DIFUSIÓN GASEOSA

Mecanismo de separación La difusión gaseosa es un nombre popular para un proceso de separación en fase gaseosa que depende, para su efecto de separación, del flujo de la mezcla de gas de procesamiento por orificios extremadamente pequeños en una barrera o membrana.

Cuando el diámetro de esos orificios es menor que la trayectoria libre media de las moléculas de gas de procesamiento, podrán pasar por la barrera moléculas individuales; pero se impedirá en forma eficaz el flujo masivo de gas. Puesto que, a una temperatura dada, las moléculas más ligeras se desplazan con mayor velocidad que las pesadas, las ligeras chocarán contra las paredes (la barrera) con mayor frecuencia en relación con su concentración y, por tanto, tenderán a pasar de preferencia por la membrana. De ese modo se produce un enriquecimiento. El flujo a través de orificios suficientemente pequeños se denomina "efusión molecular" si su longitud es despreciable o "corriente molecular" (flujo de Knudsen) en el caso de una barrera práctica de espesor finito. Si los orificios son de diámetro mayor, se produce un flujo masivo laminar (flujo de Poiseuille). El flujo de Poiseuille no es de separación y se debe minimizar para que el proceso funcione de manera eficiente. Además, para poder procesar grandes cantidades de gas en equipos de tamaño razonable, la barrera debe tener una fracción significativa de superficie abierta al flujo. A partir de esta descripción breve del efecto de separación, resulta evidente que una barrera bien diseñada de difusión gaseosa no sólo debe ser suficientemente fuerte desde el punto de vista mecánico para resistir las caídas de presión que se requieren, y químicamente inerte al gas de procesamiento, sino que, además, debe tener un gran número de orificios de diámetro muy pequeño.

Descripción del proceso La difusión gaseosa es un proceso por etapas. Con el fin de obtener grandes enriquecimientos, esas etapas se deben conectar en serie para formar cascadas. La experiencia en el proceso de difusión gaseosa indica que su campo de aplicación económica es para separar isótopos pesados a gran escala. El proceso es termodinámicamente irreversible, debido al flujo irreversible de gas de una región de alta presión a otra de baja presión.

En general, una etapa de difusión gaseosa consiste en un convertidor que contiene la barrera, un motor, un compresor de gas, para desplazar el gas de una etapa a otra y proporcionar la caída necesaria de presión a través de la barrera, un enfriador de gas para retirar el calor de compresión del gas de proceso, una válvula de control para balancear los flujos y dar estabilidad hidrodinámica a la etapa, tuberías de conexión e instrumentos. En la figura 17-70 se muestra esquemáticamente la sección de una cascada de etapas de difusión gaseosa.

La única aplicación conocida a gran escala del proceso de difusión gaseosa es para separar isótopos de uranio. Las plantas de difusión gaseosa de Estados Unidos contienen 10 276 etapas y se construyeron con un costo de 2330 millones de dólares USA. Se han publicado descripciones de las plantas en Estados Unidos (U.S. AEC Rep. ORO-658, 1968; ORO-668, 1969; ORO-684, 1972; ORO-685, 1972). El complejo industrial de difusión gaseosa en Estados Unidos tiene una capacidad nominal de separación de 17 200 000 unidades de trabajo de separación por año, cuando se opera a 6100 MW. Los programas de mejora han agregado 1300 MW a las cascadas e incrementado la capacidad de separación de estas plantas a 28 000 000 unidades de trabajo de separación por año. Eurodif, un consorcio multinacional francés, ha construido en Tricastin, Francia, una planta grande de difusión de gas con una capacidad de separación de aproximadamente 10 800 000 unidades de trabajo de separación por año.

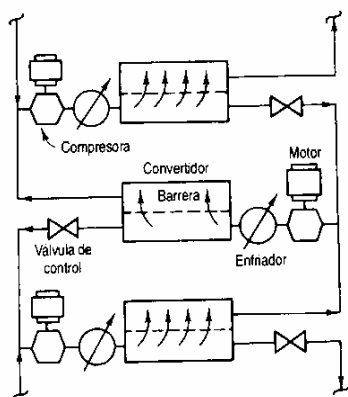


FIG. 17-70 Sección de una cascada de etapas de difusión gaseosa.

Diseño de etapas Flujo a través de la barrera Una barrera ideal de difusión gaseosa es la que permite sólo que haya un flujo de Knudsen. Esta condición se satisface cuando el diámetro de los orificios es pequeño en comparación con la trayectoria libre media de las moléculas de gas a las temperaturas y las presiones prevalecientes. Si se consideran los orificios como un conjunto de capilares circulares, largos y rectos, la velocidad de flujo la da la ley de Knudsen:

$$N = \frac{4}{3} \frac{\alpha d}{l} (p_f - p_b) (2\pi MRT)^{-1/2} \quad (17-137)$$

en donde N es la velocidad de flujo molar de gas por unidad de área de la barrera; α , el área fraccionaria abierta de la barrera; d , el diámetro del orificio; l , la longitud del orificio (espesor de la barrera); M , el peso molecular del gas; T , la temperatura absoluta del gas; p_f y p_b , la presión del lado alto y el bajo de la barrera, y R , la constante de los gases. Si la barrera tiene orificios mayores, se producirá un flujo de Poiseuille, que no es de separación. Este flujo es directamente proporcional a $(p_f^2 - p_b^2)$ e inversamente proporcional a la viscosidad del gas, μ . El flujo total por área unitaria a través de la barrera, N_t , se puede considerar como la suma del flujo de Knudsen y el de Poiseuille:

$$N_t = \frac{a}{\sqrt{M}} (p_f - p_b) + \frac{b}{\mu} (p_f^2 - p_b^2) \quad (17-138)$$

en donde a y b son funciones de la temperatura y las propiedades de la barrera.

Efecto de separación El factor ideal de separación binaria a través de la barrera en un punto dado se evalúa para una barrera ideal (flujo de separación puro) y a una presión cero del lado bajo. El flujo del componente ligero es proporcional a $p_f x / \sqrt{M_1}$ y el flujo del componente pesado es proporcional a $p_f (1-x) / \sqrt{M_2}$ en donde x es la fracción molar de componente ligero en el gas sin efusión y M_1 y M_2 son los pesos moleculares del gas ligero y el pesado, respectivamente. La concentración de componente ligero en el gas de efusión y es la razón del flujo del componente ligero al flujo total.

$$y = \frac{x / \sqrt{M_1}}{x / \sqrt{M_1} + (1-x) / \sqrt{M_2}} \quad (17-139)$$

De la definición se sigue que el factor ideal de separación se obtiene mediante

$$\alpha^* = \frac{y/(1-y)}{x/(1-x)} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (17-140)$$

Factor de separación por etapas El factor de separación observado para una etapa será diferente de α^* . Esto es el resultado de la exis-

tencia de cuatro términos de eficiencia, cuyos efectos se tienen que incluir:

1. **Eficiencia de la barrera E_b** Una porción del flujo a través de una barrera real será del tipo de Poiseuille (no de separación). La eficiencia de la barrera la da, aproximadamente, la razón del flujo de separación (flujo de Knudsen) con respecto al flujo total a través de la barrera.

2. **Eficiencia de retropresión E_p** Puesto que el material fluye a través de la barrera a una región cuya presión p_b no es despreciable con respecto a p_f , el material ligero en el lado de baja presión tiene a la efusión preferencial hacia el lado de alta presión, cancelando en esa forma la separación deseada. Para obtener una primera aproximación, este factor de eficiencia será igual que $(1 - p_b/p_f)$.

3. **Eficiencia de mezclado E_m** Como resultado de la efusión preferencial del componente ligero a través de la barrera, la capa de gas en la superficie de la barrera, del lado de alta presión, tiene un agotamiento del componente ligero. Puesto que la barrera enriquece el material agotado inmediatamente adyacente, la concentración del lado de baja presión será más baja que la que pudiera esperarse a partir de las mediciones de la concentración promedio de componente ligero en la masa del gas del lado de alta presión. La eficiencia elevada de mezclado depende de la reducción del espesor de la capa límite.

4. **Corrección de corte E_c** La separación de la etapa se define relacionando las concentraciones de las corrientes a la salida de la etapa, mientras que el factor de separación de punto relaciona las concentraciones a través de la barrera, que cambian continuamente, conforme fluye gas por la etapa. Si el gas sin efusión fluye a través de la etapa, sin mezclarse de manera apreciable en la dirección de flujo y si la porción con efusión se retirara en cuanto pasa por la barrera, resulta que la corriente de salida de efusión representa una concentración promedio de la etapa, mientras que la concentración del gas de salida sin efusión estará en su valor mínimo o final. La corrección de corte toma en cuenta este efecto. Se puede demostrar que $E_c = [\ln(1/(1-\theta))]/\theta$ en donde θ , el corte, es la razón de la velocidad de flujo de la corriente con efusión con respecto a la corriente de alimentación de la etapa. Normalmente, las etapas funcionan a un corte de $1/2$, por tanto, $E_c = 1.386$.

Al aplicar estas correcciones, el factor de separación real de etapa se puede calcular a partir del factor de separación de punto ideal, por medio de

$$\alpha - 1 = E_b E_p E_m E_c (\alpha^* - 1) \quad (17-141)$$

Para una barrera de muy alta calidad en que se puede pasar por alto el flujo de Poiseuille, la eficiencia de la barrera E_b será igual que 1. Además, si se supone que la eficiencia de mezclado es del 100%, la capacidad de separación de una etapa que funcione a un corte de $1/2$, será de

$$\Delta U = \frac{1}{4} L (\alpha - 1)^2 = 0.480 L \left(1 - \frac{p_b}{p_f}\right)^2 (\alpha^* - 1)^2 \quad (17-142)$$

en donde L es la velocidad de flujo molar de la corriente de efusión.

Requisitos de energía Si se supone que los requisitos de energía de la etapa son los que se asocian a la compresión isotérmica del gas de proceso p_b a p_f , dicha energía necesaria se podrá calcular con ayuda de la ecuación (17-142). Para una etapa de separación de capacidad conocida, la energía de la etapa P la da

$$P = LRT \ln \frac{p_f}{p_b} = \frac{2.082 \Delta U RT}{(\alpha^* - 1)^2} \frac{\ln(1/r)}{(1-r)^2} \quad (17-143)$$

en donde r es la razón de presión p_b/p_f . El requisito de energía se minimiza cuando $r = 0.285$.

Área de la barrera El área de la barrera A se puede calcular a partir de la razón del rendimiento molar total de etapa con respecto a la velocidad del flujo de separación (de Knudsen) que se da en la ecuación (17-137). La combinación de las ecuaciones (17-137) y (17-142) da la expresión deseada para el área de la barrera en función de la capacidad de separación de etapa, en la forma que sigue:

$$A = \frac{L}{N} = \frac{3}{\alpha^* - 1}$$

que es un mínimo en la condición). La ecuación (17-143) da, con una fracción de

Capacidad del compresor de los compresores de gas una etapa de capacidad crítica V es simplemente el del gas de proceso c . Al ideal, se obtiene V en la f

$$V = \frac{LRT}{p_b}$$

que se minimiza en $r = 1$.

El área de la barrera y cho en el costo de capital requisitos de energía de la etapa. Estos tres parámetros en conflicto. Para más completo del diseño de difusión gaseosa.

DIFUSIÓN TÉRMICA

REFERENCIAS GENERALES England, 1952. Jones y F. "Thermal Diffusion", en Schoenmaier, Interscience, New York. "Diffusion Column Theory".

Se produce difusión térmica en un gradiente de temperatura. Los componentes de la difusión térmica a la separación de la mezcla que todos los procesos de difusión térmica inventados todavía ninguna clase de sólidos por difusión térmica en gas.

Revisión de la literatura aparecen más de mezclas por difusión térmica. Las muchas obras publicadas se pueden encontrar en la literatura.

Experimentos de difusión térmica de etapa simplificados se realizan por medio de la constante de difusión.

1. **Mezclas líquidas** primeramente en una columna de difusión térmica, muchos experimentos se han realizado en una gran variedad de mezclas líquidas. Los resultados en función de la difusión térmica medidos en la literatura. Con este fin se ha hecho una muestra esquemática [Tanner, *Trans. Faraday Soc.* (Geneva), 2, 48 (1952)]. La mezcla líquida que se somete a la difusión térmica se somete a un campo de convección. 49, 306 (1943). Alexander agitan mecánicamente produce una difusión

efectos se tienen que

del flujo a través de la separación). La eficiencia del flujo de separación total a través de la

ue el material fluye a lo es despreciable con baja presión tiene a la n, cancelando en esa ímera aproximación,

ultado de la efusión la barrera, la capa de alta presión, tiene un la barrera enriquece te, la concentración ue pudiera esperarse promedio de composición. La eficiencia del espesor de la capa

de la etapa se define antes a la salida de la punto relaciona las ibian continuamente, sión fluye a través de la dirección de flujo y, por la barrera, resulta na concentración pro del gas de salida sin rección de corte toma $= [\ln(1/(1-\theta))]/\theta$ en rjo de la corriente con ión de la etapa. Nor- por tanto, $E_c = 1.386$. ración real de etapa se e punto ideal, por me-

(17-141)

se puede pasar por rera E_p será igual que zclado es del 100%, incione a un corte de

(17-142)

oriente de efusión, requisitos de energía isotérmica del gas de calcular con ayuda de inde capacidad cono-

(17-143)

to de energía se mini-

uede calcular a partir on respecto a la velo- se da en la ecuación -137) y (17-142) da la ncción de la capacidad

$$A = \frac{L}{N} = \frac{3.914 \Delta U (MRT)^{1/2}}{(\alpha^* - 1)^2 \sigma d} \frac{1}{p_f (1 - r)^3} \quad (17-144)$$

que es un mínimo en la condición poco práctica de $r = 0$ (sin retroalimentación). La ecuación (17-144) muestra la ventaja de tener barreras delgadas, con una fracción elevada de su área superficial abierta al flujo.

Capacidad del compresor La capacidad volumétrica de bombeo de los compresores de gas de proceso se puede estimar también para una etapa de capacidad conocida de separación. La capacidad volumétrica V es simplemente el flujo molar L , dividido por la densidad molar del gas de proceso c . Al utilizar la ecuación (17-142) y la ley de gas ideal, se obtiene V en la forma:

$$V = \frac{LRT}{Pb} = \frac{2.082 \Delta U \cdot RT}{Pb} \frac{1}{(\alpha^* - 1)^2} \frac{1}{p_f r (1 - r)^3} \quad (17-145)$$

que se minimiza en $r = 1/3$.

El área de la barrera y la capacidad del compresor contribuyen mucho en el costo de capital de una cascada de difusión gaseosa y los requisitos de energía constituyen la mayor parte del costo de operación. Estos tres parámetros importantes tienen puntos óptimos individuales en conflicto. Pratt (*op. cit.*, capítulo 7) proporciona un análisis más completo del diseño y la optimización de las etapas y las cascadas de difusión gaseosa.

DIFUSIÓN TÉRMICA

REFERENCIAS GENERALES Grew e Ibbos, *Thermal Diffusion in Gases*, Cambridge, England, 1952. Jones y Furry, *Rev. Mod. Phys.*, **18**, 151 (1946). Powers, "Thermal Diffusion", en Schoen (ed.), *New Chemical Engineering Separation Techniques*, Interscience, New York, 1962, cap. 1. Vasaru y colaboradores, *Thermal Diffusion Column Theory and Practice*, VEB Deutscher Verlag, Berlin, 1969.

Se produce difusión térmica siempre que se somete una mezcla a un gradiente de temperaturas; esto conduce a una separación parcial de los componentes de la mezcla. Así, se pueden aplicar fenómenos de difusión térmica a la separación de materiales. Sin embargo, puesto que la difusión térmica en los sólidos es extremadamente lenta, al igual que todos los procesos de difusión en los sólidos y puesto que no se ha inventado todavía ningún procedimiento práctico para separar mezclas sólidas por difusión térmica, el análisis que sigue se limitará a la difusión térmica en gases y líquidos.

Revisión de la literatura En los libros y las publicaciones científicos aparecen más de un millar de referencias sobre la separación de mezclas por difusión térmica, demasiadas para reconocer individualmente las muchas contribuciones en este campo. La mayor parte de las obras publicadas se pueden clasificar bajo los encabezados que siguen.

Experimentos de etapa simple Puesto que las celdas de difusión térmica de etapa simple dan separaciones muy pequeñas, estos experimentos se realizan primordialmente con el fin de determinar el valor de la constante de difusión térmica α .

1. Mezclas líquidas. El efecto de la difusión térmica se observó primeramente en una solución líquida en 1856. Después de su descubrimiento, muchos investigadores midieron el efecto de la difusión térmica en una gran variedad de sistemas líquidos. En general, dieron esos resultados en función del coeficiente de Soret [según Soret, *Arch. Sci. (Geneva)*, **2**, 48 (1879)] σ , que se relaciona con la constante de difusión térmica mediante $\sigma = \alpha/T$, en donde T es la temperatura absoluta. Con este fin se ha utilizado casi siempre un equipo del tipo que se muestra esquemáticamente en las figuras 17-71a y b. En la primera [Tanner, *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 75 (1927); **49**, 611 (1953) y otros], la mezcla líquida queda confinada entre dos placas paralelas horizontales y se somete a un gradiente vertical de temperaturas, aplicándose la más elevada a la parte superior de la celda para minimizar las corrientes de convección térmica. En la última [Riehl, *Z. Elektrochem.*, **49**, 306 (1943). Alexander *Z. Phys. Chem.*, **195**, 175 (1950) y otros] se agitan mecánicamente la región caliente y la fría de la solución y se produce una difusión a través de una membrana permeable o un disco

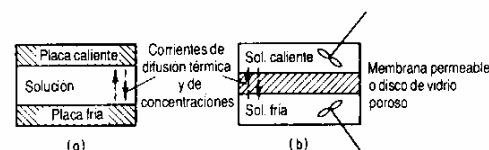


FIG. 17-71 Celdas de difusión térmica de etapa simple.

de vidrio poroso que las separa. Se publicó una tabulación de varios cientos de valores determinados experimentalmente, para el coeficiente de Soret de mezclas líquidas (Von Halle, U. S. AEC Rep. K-1420, 1959).

2. Mezclas gaseosas. El efecto de la difusión térmica en gases se predijo en primer lugar en forma teórica y, a continuación, se confirmó experimentalmente [Chapman y Doolson, *Phil. Mag.*, **33**, 248 (1917)], utilizando un dispositivo de dos bulbos. Los dos bulbos, uno calentado y el otro enfriado, contienen la mezcla gaseosa y se conectan mediante un tubo capilar que inhibe la convección, mientras permite la difusión entre las cámaras. Para obtener mediciones más exactas de α , se recomienda utilizar un oscilador de separación (o Trennschaukel) [Clusius y Böhler, *Z. Naturforsch.*, **9a**, 775 (1954)]. Se trata en realidad de un dispositivo de múltiples etapas que consiste en varias celdas de difusión térmica, conectadas en serie por medio de tubos capilares. Se emplea un fuelle de extremo doble para hacer circular una pequeña cantidad de gas hacia uno y otro lado a través del sistema. La teoría del oscilador de separación la da Van der Waerden [*Z. Naturforsch.*, **12a**, 583 (1957)].

Experimentos de columna o cascada Desde que se inventó la columna de difusión térmica [Clusius y Dickel, *Naturwissenschaften*, **26**, 546 (1938)], ha sido el equipo preferido para efectuar separaciones por difusión térmica. En este aparato, que se denomina columna termogravitacional o de Clusius-Dickel, se somete una mezcla de fluidos a un gradiente horizontal de temperaturas. De ese modo se establecen corrientes laminares naturales de convección térmica, hacia arriba cerca de la pared caliente y hacia abajo, junto a la fría. El flujo a contracorriente produce el equivalente de varios cientos de etapas individuales de separación en una columna simple. Se han efectuado experimentos de este tipo para verificar la teoría de columnas o para producir un material desecado.

1. Mezclas de líquido. La separación de mezclas de líquidos se ha llevado a cabo, con frecuencia, en columnas de difusión térmica de placas paralelas. Esto se debe a que, en el caso de los líquidos, el espaciamiento deseado entre la pared caliente y la fría es del orden de 0.25 mm (0.01 in). Aun cuando se han separado una gran cantidad de mezclas líquidas orgánicas por este medio [Korsching y Wirtz, *Naturwissenschaften*, **27**, 110 (1939); Prigogine *et al.*, *Physica*, **16**, 851 (1950); Powers U. S. AEC Rep. UCRL-2618, 1954 y otros] y en columnas cilíndricas de tubos concéntricos (Fig. 17-72) [Jones y Milberger, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2689 (1953) y otros], la difusión térmica en fase líquida parece permanecer como instrumento de laboratorio, con muy pocas aplicaciones a escala industrial. Una excepción notable fue la planta de difusión térmica que consistía en 2100 columnas, cada una de ellas de, aproximadamente 14.6 m (48 ft) de longitud, que se construyó en Oak Ridge, Tenn., durante la segunda Guerra Mundial, para la separación de isótopos de uranio (Abelson y Hoover, *Proc. Int. Symp. Isotope Sep. Amsterdam*, 1958, p. 483).

* El primer trabajo sobre la difusión térmica en fase líquida en columnas de tubos concéntricos se realiza actualmente en el Laboratorio Mound, Miamishburg, Ohio [Rutherford, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **17**, 77 (1978)].

2. Mezclas de gas. Las separaciones en fase gaseosa se llevan a cabo, por lo común, en columnas del tipo de tubos concéntricos (Fig. 17-72), en donde el tubo central es un elemento de calentamiento General Electric Calrod o su equivalente, calentado eléctricamente, o bien, en columnas de filamentos calientes similares a la columna original de Clusius-Dickel, en donde el tubo central se reemplaza con un

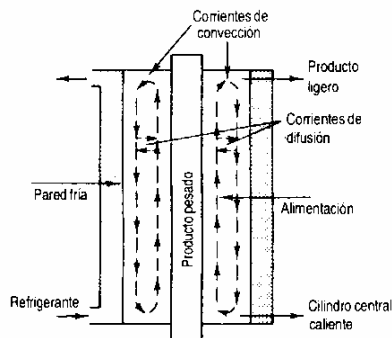


FIG. 17-72 Columna de difusión térmica.

alambre calentado eléctricamente que corre a lo largo de la columna. La columna está rodeada por una camisa de agua que enfría la pared exterior. Una modificación utilizada para la construcción de cascadas de columna de difusión térmica utiliza una camisa común de agua para gran número de columnas (Rathkamp, U. S. AEC Rep. ORNL-TM-1047, 1965). Aun cuando la difusión térmica se ha utilizado para separar gases diferentes [Thomas y Watkins, *Chem. Eng. Sci.*, 5, 34 (1956); 6, 26 (1956)], ha encontrado que su principal aplicación es la separación de isótopos de elementos gaseosos. En la actualidad, se utilizan cascadas de difusión térmica en el Mound Laboratory, para la separación de los isótopos de helio, neón, argón, kriptón, xenón y carbono.

Teoría Los artículos teóricos sobre la difusión térmica se pueden dividir en dos categorías principales.

1. Los que se ocupan de la predicción de la constante de difusión térmica α . Las estimaciones de α para moléculas gaseosas simples, basadas en la teoría cinética y una ley adecuada de fuerza intermolecular (Hirschfelder, Curtiss y Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, capítulo 8, Wiley, New York, 1954), sobre todo para mezclas isotópicas, coinciden en forma adecuada con los valores experimentales. Por otra parte, las estimaciones para líquidos, basadas en propiedades termodinámicas de la solución [Dougherty y Drickamer, *J. Phys. Chem.*, 59, 443 (1955)] dan sólo una coincidencia cualitativa con los experimentos.

2. Los que se ocupan de la teoría fenomenológica del rendimiento de las columnas de difusión térmica. El tema se cubre detalladamente en las obras que se citan en la bibliografía de esta subsección.

Teoría El grado de separación que se puede alcanzar ya sea en una celda de difusión térmica de etapa simple o en una columna de etapas múltiples, depende directamente del valor de la constante de difusión térmica. Para los gases, se puede estimar a partir de:

$$\alpha = \frac{105 M_2 - M_1}{118 M_2 + M_1} k_T^* \quad (17-146)$$

en donde M_1 y M_2 son los pesos moleculares de los componentes. La cantidad k_T^* se evaluó para varios modelos de fuerza intermoleculares [Hirschfelder, Curtiss y Bird, *loc. cit.*] (para esferas elásticas rígidas, $k_T^* = 1$). La ecuación básica de transporte para la corriente de difusión de un componente de una mezcla binaria, en presencia de un gradiente de temperaturas es

$$J_1 = cD \left[ax(1-x) \frac{1}{T} \frac{dT}{dr} - \frac{dx}{dr} \right] \quad (17-147)$$

en donde J_1 es la corriente del componente 1 en moles por unidad de tiempo y por unidad de área; c , la densidad molar; D , el coeficiente de difusión de la mezcla de gas; x , la fracción molar del componente 1; T , la temperatura absoluta y r , la coordenada de distancia. De la ecuación

(17-147) resulta directamente que la separación que se puede obtener en una celda de etapa simple se limita a

$$\ln \frac{x_h/(1-x_h)}{x_c/(1-x_c)} = \alpha \ln \frac{T_h}{T_c} \quad (17-148)$$

en donde los subíndices h y c se refieren a las regiones caliente y fría de la celda, respectivamente. Se utiliza también la ecuación (17-148) para calcular valores de α a partir de datos experimentales.

El comportamiento de separación de las columnas de difusión térmica se puede predecir a partir de la ecuación de transporte de la columna

$$\tau = Hx(1-x) - (K_c + K_d) \frac{dx}{dz} \quad (17-149)$$

en donde τ es el transporte axial del componente deseado en la columna, en masa por unidad de tiempo y z la coordenada de longitud de la columna. La deducción de la ecuación (17-149) se ve detalladamente en la bibliografía general y también en la de esta subsección. Las cantidades H , K_c y K_d que se denominan coeficientes de transporte de la columna, dependen de las propiedades físicas de la mezcla y la geometría y la temperatura de la columna:

$$H = \frac{2\pi g \alpha p^2}{6! \mu} r^4 h \quad (17-150a)$$

$$K_c = \frac{2\pi g^2}{9! \mu^2 D} \rho^3 r^6 k_c \quad (17-150b)$$

$$K_d = 2\pi(\rho D) r^2 k_d \quad (17-150c)$$

en donde g es la aceleración de la gravedad, ρ , la densidad de masa, r , el radio de la pared fría, y μ , la viscosidad del gas. Las cantidades h , k_c y k_d se denominan factores de forma. Se han tabulado valores para la ley de fuerza de repulsión de potencia inversa (Von Halle, Greene y Hoglund, U. S. Rep. K-1469, 1965) y para la ley de fuerza de Lennard-Jones (6-12) (Von Halle y Hoglund, U. S. AEC Rep. K-1679, 1966). De la ecuación (17-149) se sigue que el enriquecimiento máximo que se puede obtener en una columna de difusión térmica lo da

$$\ln \frac{x_t/(1-x_t)}{x_b/(1-x_b)} = \frac{HZ}{K_c + K_d} \quad (17-151)$$

en donde los subíndices t y b se refieren a la parte superior y el fondo de la columna, respectivamente, y Z es la longitud de la columna. La capacidad teórica de separación de una columna se obtiene por medio de

$$\Delta U = \frac{H^2 Z}{4(K_c + K_d)} \quad (17-152)$$

Al utilizar columnas de difusión térmica construidas en forma cuidadosa, se ha obtenido una buena concordancia entre la teoría y los experimentos (Rutherford *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 50, 5359 (1969)).

DIFUSIÓN POR PRESIÓN

La teoría cinética de los gases predice que una separación parcial de los componentes de una mezcla gaseosa se producirá cuando se somete el gas a un gradiente de presiones. Aun cuando los procesos industriales para la separación de mezclas, basados en fenómenos de difusión a presión, son raros en la actualidad, se están efectuando muchos trabajos de investigación y desarrollo en este campo. Se necesitan gradientes relativamente pronunciados de presión para obtener un efecto significativo de separación. El dispositivo mejor conocido para producir gradientes elevados de presión en mezclas gaseosas es la centrifuga de gas; otro dispositivo que utiliza la difusión por presión es la tobera de separación, que se está desarrollando en Alemania para enriquecer los isótopos de uranio.

Proceso con centrifuga de gas El presidente Carter anunció los planes para construir una planta con centrifuga de gas, en Portsmouth, Ohio. El costo estimado de la planta fue aproximadamente 4 400 000 dólares USA para la construcción y se espera que agregue aproximadamente 8 800 000 unidades de trabajo de separación por año a la ca-

pacidad de separación. Alemania opera plantas en Almelo, Holanda, y cada una es de 10 000 000 unidades de separación por año. Japón también está construyendo una planta con capacidad de separación de 10 000 000 unidades de separación por año.

Centrifugas de gas En un cilindro vertical, giratorio, se utiliza la fuerza centrífuga para separar los componentes de una mezcla gaseosa. La separación básica y proporción de la rotación es enriquecimiento de la mezcla en las cercanías de eje de rotación. Las centrifugas de gas a escala comercial se utilizan para la separación de isótopos de gases pesados, como el uranio y el gas de refrigeración. La separación de isótopos de gases pesados se realiza mediante bombas externas que giran en torno a un eje de rotación. La separación de isótopos de gases pesados se realiza mediante bombas externas que giran en torno a un eje de rotación. La separación de isótopos de gases pesados se realiza mediante bombas externas que giran en torno a un eje de rotación.

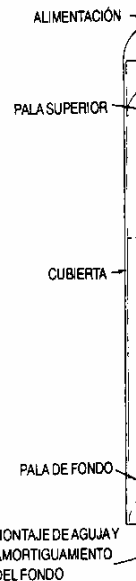


FIG. 17-73 Uno de los

in que se puede obtener

$$h = \frac{2\pi r^2 \Delta T}{\Delta T} \quad (17-148)$$

regiones caliente y fría
 en la ecuación (17-148)
 erimentales.
 lumnas de difusión té-
 de transporte de la co-

$$dx/ds \quad (17-149)$$

te deseado en la colum-
 ena de longitud de la
 se ve detalladamente
 ta subsección. Las can-
 ntes de transporte de la
 le la mezcla y la geome-

$$(17-150a)$$

$$(17-150b)$$

$$(17-150c)$$

la densidad de masa, r ,
 as. Las cantidades h , k ,
 bulado valores para la
 a (Von Halle, Greene y
 y de fuerza de Lennard-
 C Rep. K-1679, 1966).
 ecimiento máximo que
 érmica lo da

$$\frac{d}{dt} \quad (17-151)$$

arte superior y el fondo
 ad de la columna. La ca-
 se obtiene por medio de

$$(17-152)$$

truidas en forma cuida-
 entre la teoría y los ex-
 .50, 5359 (1969)].

a separación parcial de
 lucirá cuando se somete
 los procesos industria-
 nómicos de difusión a
 cuando muchos traba-
 s. Se necesitan gradien-
 ara obtener un efecto
 r conocido para produ-
 aseosas es la centrifuga
 por presión es la tobera
 mania para enriquecer

nte Carter anunció los
 de gas, en Portsmouth,
 imadamente 4 400 000
 que agregue aproxima-
 ración por año a la ca-

pacidad de separación de Estados Unidos. Gran Bretaña, Holanda y Alemania operan plantas de demostración con centrifuga de gas en Almelo, Holanda, y Capenhurst, Inglaterra. La capacidad total proyectada es de 10 000 000 de unidades de trabajo de separación por año, para 1990. Japón también ha anunciado planes tentativos para construir una planta con centrifuga de gas, con una capacidad de 4 000 000 de unidades de separación por año y estará en operación para 1990.

Centrifugas de gas La centrifuga de gas consiste esencialmente en un cilindro vertical, que contiene la mezcla de gas que se va a separar, y gira en torno a su eje con una velocidad angular elevada. El efecto de la rotación es enriquecer los componentes más ligeros de la mezcla en las cercanías de eje, y los más pesados cerca de las paredes. Las centrifugas de gas a contracorriente, en las cuales se induce una circulación axial de convección del gas, para multiplicar el efecto de separación básica y proporcionar enriquecimiento de etapas múltiples en una máquina simple, son las que mayor interés tienen desde el punto de vista comercial. El flujo a contracorriente se puede proporcionar, mediante bombas externas (Beams, Hagg y Murphree, *Developments in the Centrifuge Separation Project*, NNEs, vol. X-1, 1951), por medio de un gradiente axial de temperaturas (Groth, en London ed., *Separation of Isotopes*, George Newnes, London 1961, cap. 6), o mediante la inserción de un miembro estacionario en el recipiente (Zippe, University of Virginia, EP-4420-101-60V, 1960). Además, se deben tomar disposiciones para alimentar gas al recipiente y retirarlo de él. Uno de los primeros modelos de centrifuga de gas se muestra esquemáticamente en la figura 17-73. La paleta en la parte superior del recipiente, además de retirar el gas producto pesado, induce el flujo a contracorriente. La paleta del fondo, protegida del recipiente mediante un desviador giratorio, retira el gas ligero. El recipiente se mantiene en posición vertical mediante una suspensión magnética, gira sobre un cojinete de aguja y se impulsa desde abajo, mediante una turbina de gas o un motor eléctrico.

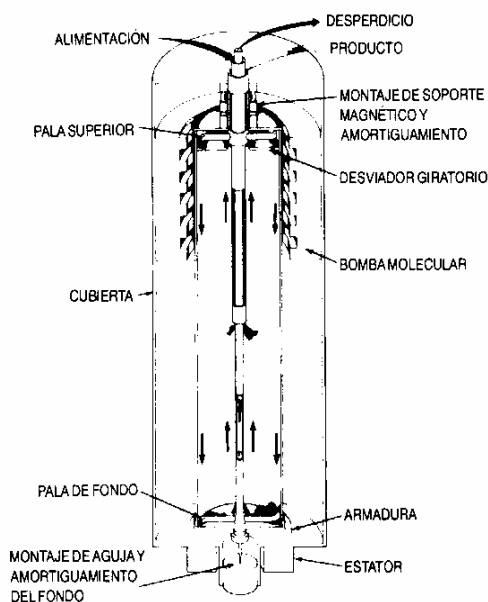


FIG. 17-73 Uno de los primeros modelos de centrifugas de gas.

Se ha publicado [Olander, *Adv. Nucl. Sci. Technol.*, 6, 105 (1972)] un estudio sobre la teoría de la centrifuga de gas a contracorriente. De acuerdo con la teoría, el máximo trabajo de separación que puede producir una centrifuga de gas por unidad de tiempo está dado por

$$\Delta U_{\max} = \frac{\pi Z c D}{2} \left(\frac{\Delta M V^2}{2 R T} \right)^2 \quad (17-153)$$

en donde ΔU es la capacidad de separación en moles por unidad de tiempo; Z , la longitud de la centrifuga; c , la densidad molar; D , la difusividad del gas de proceso; ΔM la diferencia de masas entre los componentes que se separan; V , la velocidad periférica de la centrifuga; T , la temperatura absoluta, y R , la constante de gas. La expresión anterior indica la conveniencia de recipientes centrifugos largos que giren con velocidades muy elevadas.

La capacidad real de separación de una centrifuga de gas a contracorriente se puede expresar, en forma conveniente por

$$\delta U = e_i \cdot e_c \cdot e_f \cdot \delta U(\text{máx}) \quad (17-154)$$

donde e_i representa la eficiencia ideal, que es igual aproximadamente a 0.815 para una centrifuga bien diseñada, con flujos axiales sin decaimiento; e_c es la eficiencia de circulación, igual a $m^2/(1+m^2)$ y e_f es la eficiencia del perfil de flujo, que depende de los detalles del flujo interno en la centrifuga (Von Halle, "The Countercurrent Gas Centrifuge for the Enrichment of U-235", A.I.Ch.E. Symposium Series Núm. 192, Vol. 76, pp. 82-88, 1980).

El modelo del flujo interno da por resultado una eficiencia del perfil de flujo a elevadas velocidades periféricas igual a $7.2/(MV^2/2RT)$

Se han probado centrifugas de gas para la separación de isótopos de argón, kriptón, xenón y uranio. Zippe, con una centrifuga de 30 cm de longitud, que giraba con una velocidad periférica de 360 m/s, obtuvo 35% del trabajo máximo teórico de separación con UF_6 como gas de proceso.

Tobera de separación La tobera de separación (Becker et al. *Proc. Conf. Uranium Isotope Sep.*, London, mayo, 1975) utiliza el gradiente de presiones en un chorro supersónico, curvo y en expansión, para lograr separar una mezcla de gases. En la figura 17-74 se muestra esquemáticamente una etapa de tobera de separación. Se agrega un gas ligero (helio) a la alimentación (UF_6), para incrementar la velocidad del chorro. Conforme el chorro atraviesa la trayectoria curva, los componentes pesados se concentran en las cercanías de la pared. Un filo de cuchilla divide el chorro en dos fracciones, una de ellas enriquecida en los componentes ligeros y la otra en los pesados, que se bombean hacia el exterior por separado. Para obtener una separación deseada, se deben conectar muchas etapas de tobera de separación de modo similar a las etapas de difusión gaseosa, con el fin de formar una cascada. Este proceso evita los problemas que se asocian con las membranas de poros finos, que se requieren para los procesos de difusión gaseosa y las dificultades que se presentan, debido a las partes que giran con alta velocidad en el proceso de centrifugación. Tiene el inconveniente de que necesita una cantidad relativamente alta de energía.

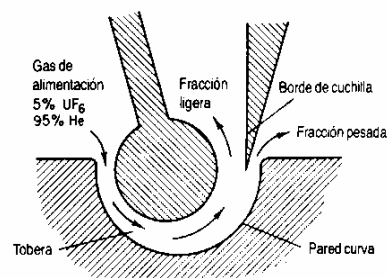


FIG. 17-74 Tobera de separación.

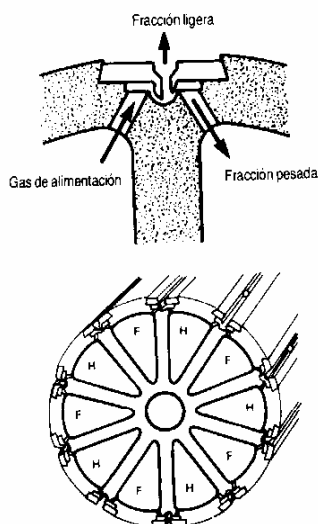


FIG. 17-75 Un tubo comercial para la separación de elementos.

En la figura 17-75 se muestra el diseño de un elemento de una tobera de separación comercial, fabricada por Messerschmitt-Bölkow-Blohm Company, en Munich, Alemania. Diez toberas de separación con forma de rendija están colocadas en la periferia de un tubo de aluminio extruido. La alimentación del gas se introduce a los segmentos marcados con una *F* y se expande a través de las toberas. La fracción pesada se extrae por bombeo a través de los segmentos marcados con una *H* y la fracción ligera se extrae, también por bombeo, del espacio alrededor del elemento. Entre 1968 y 1973 dos etapas de prototipo, una con una longitud de la ranura de 1620 m y otra más pequeña con una longitud de la ranura de 540 m, se han construido y probado, en forma satisfactoria, en el centro de Karlsruhe. Se han publicado los datos técnicos sobre las etapas de prototipo [Geppert *et al. Proc. Int. Conf. Uranium Isotope, Sep.*, London, mayo, 1975].

DIFUSIÓN DE MASA

La difusión de masa, en su sentido general, se refiere al proceso en fase gaseosa en el cual se efectúa la separación de una mezcla de gases por su difusión en un tercer componente gaseoso. En las aplicaciones prácticas, el tercer componente que se denomina vapor de barrido o agente separador, es un vapor que se desplaza a través de la mezcla que se va a separar, en virtud de su gradiente de presión parcial. Este gradiente de presión parcial se mantiene al introducir el agente separador como vapor, a la región de procesamiento, a través de una pared porosa y retirarlo como líquido, con drenes, de la cara de un condensador situado en el lado opuesto de la región de procesamiento. El flujo del agente separador tiende a barrer de preferencia el componente menos difundible de las mezclas de gas de proceso, efectuando en esa forma la separación que se desea. Esta acción del agente separador hizo que se llamara vapor de barrido y, debido a ello, al proceso también se le denomina difusión de barrido. Puesto que el vapor de barrido recibe su calor latente de vaporización a alta temperatura y lo cede a una temperatura reducida, el proceso es termodinámicamente irreversible.

La difusión de masa se puede efectuar en etapas o en columnas de flujo continuo a contracorriente, que tienen un equivalente general

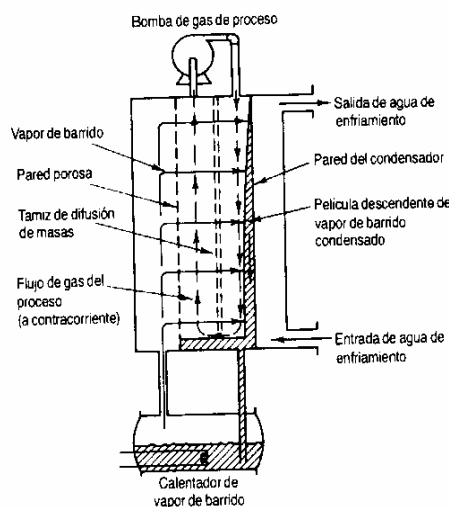


FIG. 17-76 Columna de difusión de masa.

de enriquecimiento al de muchas etapas en serie. En este caso, sólo se verán las aplicaciones de la columna. En la figura 17-76, aparece un dibujo esquemático simple de una columna de difusión de masa, para mostrar sus características esenciales. El vapor de barrido se desplaza en un ciclo cerrado. Hierve para producir un vapor, se alimenta a la columna, se distribuye a lo largo de la región de proceso a través de una pared porosa, se difunde por la región de proceso y la pantalla de difusión de masa, se condensa en la pared fría y vuelve como líquido al calentador. Al mismo tiempo, la mezcla de gas de proceso circula a través de la columna, en un flujo a contracorriente, mediante una bomba. Normalmente, el flujo es descendente cerca de la pared del condensador y ascendente cerca de la pared porosa (distribución del vapor). De preferencia, el vapor de barrido lleva el componente menos difundible (por lo común el más pesado) de la mezcla de gas de proceso hacia la pared del condensador y la región del flujo descendente. Así, en la columna en operación, el componente menos difundible se enriquece en la parte del fondo de la columna y el más difundible (por lo común el más ligero), en la parte superior.

Es posible efectuar el proceso en una columna distinta de la que aparece en la figura 17-76, sin bomba ni rejilla de difusión de masa. La rejilla de difusión de masa sirve sólo para una función hidrodinámica. No desempeña ningún papel fundamental en el mecanismo de separación, como lo hace la barrera en la difusión gaseosa. En lugar de ello, la rejilla de difusión de masa sirve sólo para separar las dos corrientes en el flujo a contracorriente. Si se retiran la rejilla y la bomba, el proceso se denomina difusión de barrido. La atractiva simplicidad mecánica de la difusión de barrido se ve contrarrestada por el hecho de que el patrón de flujo a contracorriente que se produce naturalmente se acerca pocas veces a lo ideal en lo que se refiere al perfil de velocidades de flujo y no es adecuado en función de la velocidad de circulación de los gases.

En las obras que siguen pueden encontrarse análisis teóricos detallados del proceso y descripciones de los equipos utilizados; las teorías de las etapas de difusión de masa y las columnas de flujo continuo a contracorriente aparecen en la obra de Benedict y Boas [*Chem. Eng. Prog.*, 47, 51, 111 (1951)]; un tratado excelente sobre la teoría de la columna de difusión de masa con una comparación de resultados experimentales, lo dan Wet y Los [*Z. Naturforsch.*, 19a, 740 (1964)]; y

Pratt (*op. cit.*, capítulo 7) y columnas.

Teoría Puesto que en este proceso, la presión de la columna de longitud *Z* y an

El proceso depende de los componentes isotópicos del gas los subíndices 0, 1 y 2 de el componente ligero y el subíndice 0 es el promedio de los componentes isotópicos puede obtener mediante

$$\gamma = \frac{D_{01} - D_{02}}{D_0} = \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1/2}$$

La capacidad teórica má

Pratt (*op. cit.*, capítulo 7) analiza en forma completa la teoría de etapas y columnas.

Teoría Puesto que no se sabe que se haya utilizado comercialmente este proceso, la presentación de la teoría de columnas se limita a dar la expresión de la capacidad teórica máxima de separación de una columna de longitud Z y anchura W .

El proceso depende de las diferentes difusividades de los dos componentes isotópicos del gas de proceso en el vapor de barrido. Sea que los subíndices 0, 1 y 2 denoten, respectivamente, el vapor de barrido, el componente ligero y el pesado. Entonces, si el coeficiente de difusión D_0 es el promedio aritmético de las difusividades D_{01} y D_{02} de los componentes isotópicos en el vapor de barrido, la separabilidad γ se puede obtener mediante

$$\gamma = \frac{D_{01} - D_{02}}{D_0} = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right) \left(\frac{2M_0}{2M_0 + M_1 + M_2} \right) \quad (17-155)$$

La capacidad teórica máxima de separación se obtiene mediante

$$\Delta U_{\max} = \frac{N_0 \gamma^2 W Z}{4 \left(\frac{D_0}{D_{12}} - 1 \right)} \ln \frac{\left(\frac{D_0}{D_{12}} - 1 \right) \omega_R + 1}{\left(\frac{D_0}{D_{12}} - 1 \right) \omega_0 + 1} \quad (17-156)$$

en donde N_0 es el flujo molar por unidad de área de vapor de barrido a través de la pared porosa. D_{12} es el coeficiente de autodifusión de la mezcla de gas de proceso y ω_R y ω_0 denotan la fracción molar del gas de proceso en el vapor de barrido, más la mezcla de gas de proceso en el condensador y las paredes porosas, respectivamente. Se ha demostrado que se producen reducciones importantes de la capacidad de separación, debido a interacciones del gas de proceso con el vapor de barrido. De modo ideal, el gas de proceso deberá ser insoluble en el vapor de barrido condensado. Las capacidades reales de separación de la columna tienen probabilidades de no ser de más del 25% del valor calculado a partir de la ecuación (17-156).

Salida de agua de enfriamiento

Pared del condensador

Película descendente de vapor de barrido condensado

Entrada de agua de enfriamiento

ie. En este caso, sólo se gura 17-76, aparece un difusión de masa, para r de barrido se desplaza vapor, se alimenta a la proceso a través de una so y la pantalla de difunde como líquido al as de proceso circula a nte, mediante una borm, de la pared del condens distribución del vapor). nponente menos difun zcla de gas de proceso flujo descendente. Así, nos difundible se enri más difundible (por lo

ia distinta de la que apa e difusión de masa. La función hidrodinámica. l mecanismo de separa seosa. En lugar de ello, parar las dos corrientes illa y la bomba, el pro- tiva simplicidad mecá- nda por el hecho de que oduce naturalmente se al perfil de velocidades cidad de circulación de

: análisis teóricos deta- s utilizados; las teorías nas de flujo continuo a ict y Boas [*Chem. Eng.* ite sobre la teoría de la ación de resultados ex- sh., 19a, 740 (1964)]; y

SEMBLANZA DE LOS EDITORES

El finado **Robert H. Perry** fue presidente del Departamento de Ingeniería Química en la University of Oklahoma y director de programas en los servicios de investigación de posgrado en la National Science Research Foundation. Fue consultor de varios organismos de las Naciones Unidas. De 1973 hasta su muerte en 1978 dedicó su vida al estudio del impacto combinado que las tecnologías ejercerán en los próximos 50 años. Los temas que estudió en forma global fueron la energía, los minerales y metales, el transporte y las comunicaciones, la medicina, la producción de alimentos y el ambiente.

Don W. Green es profesor distinguido de ingeniería química y del petróleo, también es codirector del Tertiary Oil Recovery Project en la University of Kansas, donde enseña desde 1964. En 1963 obtuvo el doctorado de ingeniería química en la University of Oklahoma, institución en que fue el primer alumno que se doctoró con el doctor Perry. El doctor Green ha ganado varios premios docentes en la University of Arkansas y el National Distinguished Achievement Award de la Society of Petroleum Engineers. Es autor de numerosos artículos en revistas técnicas.

TABLA 1-5 Factores métricos de conversión como múltiplos numéricos exactos de las unidades SI.
Los dos primeros dígitos de cada valor numérico representan una potencia de 10. Por ejemplo, el valor "-02 2.54" expresa el hecho de que 1 pulg = 2.54×10^{-2} metro.

Para convertir de	a	multiplíquese por
abampere	ampere	+01 1.00
abecoulomb	coulomb	+01 1.00
abfarad	farad	+09 1.00
abhenry	henry	-09 1.00
abhmho	mho	+09 1.00
abohm	ohm	-09 1.00
abvolt	volt	-08 1.00
acre	metro ²	+03 4.046 856
ampere (internacional de 1948)	ampere	-01 9.998 35
angstrom	metro	-10 1.00
arca	metro ²	+02 1.00
atmosfera	newton/metro ²	+05 1.013 25
año (calendario)	segundo (solar medio)	+07 3.155 815
año (sideral)	segundo (solar medio)	+07 3.155 692
año (tropical)	segundo (solar medio)	+07 3.155 692
año 1900, tropical, enero, día 0, hora 12	segundo (efemérides)	+07 3.155 692
año 1900, tropical, enero, día 0, hora 12	segundo	+07 3.155 692
año luz	metro	+15 9.460 53
bar	newton/metro ²	+05 1.00
barril	metro ³	-28 1.00
barril (petróleo, 42 galones)	metro ³	-01 1.589 873
barya	newton/metro ²	-01 1.00
braza	metro	+00 1.828 8
British thermal unit (unidad térmica británica) (ISO/TC 12)	joule	+03 1.055 06
British thermal unit (media)	joule	+03 1.055 87
British thermal unit (Tabla Internacional de Vapor)	joule	+03 1.055 04
British thermal unit (termoquímica)	joule	+03 1.054 350
British thermal unit (39° F)	joule	+03 1.059 67
British thermal unit (60° F)	joule	+03 1.054 68
bushel (E.U.)	metro ³	-02 3.523 907
caballo de potencia (550 pie-lbf/segundo)	watt	+02 7.456 998
caballo de potencia (agua)	watt	+02 7.460 43
caballo de potencia (caldera)	watt	+03 9.809 50
caballo de potencia (eléctrico)	watt	+02 7.46
caballo de potencia (métrico)	watt	+02 7.354 99
caballo de potencia (R.U.)	watt	+02 7.457
cable	metro	+02 2.194 56
cadena (del agrimensor o gunter)	metro	+01 2.011 68
cadena (del ingeniero o ramden)	metro	+01 3.048
calibre	metro	-04 2.54
caloría (media)	joule	+00 4.190 02
caloría (Tabla Internacional de Vapor)	joule	+00 4.1868
caloría (termoquímica)	joule	+00 4.184
caloría (15° C)	joule	+00 4.185 80
caloría (20° C)	joule	+00 4.181 90
caloría (kilogramo, media)	joule	+03 4.190 02
caloría (kilogramo, Tabla Internacional de Vapor)	joule	+03 4.186 8
caloría (kilogramo, termoquímica)	joule	+03 4.184
Celsius (temperatura)	kelvin	$t_K = t_C + 273.15$
centímetro de agua (4° C)	newton/metro ²	+01 9.806 38
centímetro de mercurio (10° C)	newton/metro ²	+03 1.333 22

Para convertir de	a	multiplíquese por
circular mil	metro ²	-10 5.067 074
codo	metro	-01 4.572
coulomb (internacional de 1948)	coulomb	-01 9.998 35
cuarto (E.U., áridos)	metro ³	-03 1.101 220
cuarto (E.U., líquidos)	metro ³	-04 9.463 529
cuchara	metro ³	-05 1.478 676
cucharita	metro ³	-06 4.928 921
cuerda	metro ³	+00 3.624 556
curie	desintegración/seg	+10 3.70
denier (internacional)	kilogramo/metro	-07 1.00
día (sideral)	segundo (solar medio)	+04 8.616 409
día (solar medio)	segundo (solar medio)	+04 8.64
dina	newton	-05 1.00
dracma (avoirdupois)	kilogramo	-03 1.771 845
dracma (E.U., fluidos)	metro ³	-06 3.696 691
dracma (troy o del boticario)	kilogramo	-03 3.887 934
electrón-volt	joule	-19 1.602 10
erg	joule	-07 1.00
escrúpulo (pennyweight)	kilogramo	-03 1.555 173
escrúpulo (del boticario)	kilogramo	-03 1.295 978
eslabón (del agrimensor o gunter)	metro	-01 2.011 68
eslabón (del ingeniero o ramden)	metro	-01 3.048
estéreo	metro ³	+00 1.00
Fahrenheit (temperatura)	Celsius	$t_C = (5/9)(t_F - 32)$
Fahrenheit (temperatura)	kelvin	$t_K = (5/9)(t_F + 459.67)$
farad (internacional de 1948)	farad	-01 9.995 05
faraday (basado en el carbono 12)	coulomb	+04 9.648 70
faraday (físico)	coulomb	+04 9.652 19
faraday (químico)	coulomb	+04 9.649 57
fermi (femtometro)	metro	-15 1.00
furlong	metro	+02 2.011 68
gal (galileo)	metro/segundo ²	-02 1.00
galón (E.U., áridos)	metro ³	-03 4.404 883
galón (E.U., líquidos)	metro ³	-03 3.785 411
galón (R.U., líquidos)	metro ³	-03 4.546 087
gamma	tesla	-09 1.00
gauss	tesla	-04 1.00
gilbert	ampere-vuelta	-01 7.957 747
gill (E.U.)	metro ³	-04 1.182 941
gill (R.U.)	metro ³	-04 1.420 652
grad	grado (angular)	-01 9.00
grad	radián	-02 1.570 796
grado (ángulo)	radián	-02 1.745 329
gramo	kilogramo	-03 1.00
grano	kilogramo	-05 6.479 891
hectárea	metro ²	+04 1.00
henry (internacional de 1948)	henry	+00 1.000 495
hora (sideral)	segundo (solar medio)	+03 3.590 170
hora (solar media)	segundo (solar medio)	+03 3.60
joule (internacional de 1948)	joule	+00 1.000 165
kayser	1/metro	+02 1.00
kilocaloría (media)	joule	+03 4.190 02
kilocaloría (Tabla Internacional de Vapor)	joule	+03 4.186 74
kilocaloría (termoquímica)	joule	+03 4.184
kilogramo fuerza (kfg)	newton	+00 9.806 65
kilogramo masa	kilogramo	+00 1.00
kilopond fuerza	newton	+00 9.806 65
kip	newton	+03 4.448 221
lambert	candela/metro ²	+04 1/π
lambert	candela/metro ²	+03 3.183 098

TABLA 1-5 Factores métricos de conversión como múltiplos numéricos exactos de las unidades SI.
Los dos primeros dígitos de cada valor numérico representan una potencia de 10. Por ejemplo, el valor "-02 2.54" expresa el hecho de que 1 pulg = 2.54×10^{-2} metro.

Para convertir de	a	multiplíquese por
langley	metro ²	-10 5.067 074
lbf (libra fuerza, avoirdupois)	newton	-03 4.448 221
lbm (libra masa, avoirdupois)	kilogramo	-03 1.771 845
legua (británica náutica)	metro	-03 1.828 8
legua (internacional náutica)	metro	-03 1.828 8
legua (terrestre)	metro	-03 1.828 8
libra fuerza (lbf avoirdupois)	newton	-03 4.448 221
libra masa (lbm avoirdupois)	kilogramo	-03 1.771 845
libra masa (troy o del boticario)	kilogramo	-03 3.887 934
litro	metro ³	-03 1.056 688
lux	candela/metro ²	+04 1/π
mano	newton	-03 4.448 221
maxwell	tesla	-09 1.00
mes (calendario medieval)	segundo	+07 3.155 692
metro	metro	+00 1.00
micra	metro	-06 1.00
mil	metro	-03 2.54
milibar	newton/metro ²	+05 1.00
milímetro de mercurio	newton/metro ²	+01 133.322
milli (E.U., náutica)	metro	-03 1.828 8
milli (E.U., terrestre)	metro	-03 1.828 8
milli (náutica internacional)	metro	-03 1.828 8
milli (R.U., náutica)	metro	-03 1.828 8
milli náutica (E.U.)	metro	-03 1.828 8
milli náutica (internacional)	metro	-03 1.828 8
milli náutica (R.U.)	metro	-03 1.828 8
milli terrestre (E.U.)	metro	-03 1.828 8
minuto (ángulo)	grado	-02 1.745 329
minuto (sideral)	segundo	+07 3.155 692
minuto (solar medio)	segundo	+07 3.155 692
nudo (internacional)	metro/segundo	+00 0.514 444
oerst	tesla	-09 1.00
ohm (internacional)	ohm	-01 9.998 35
onza (E.U., fluido)	metro ³	-05 1.478 676
onza fluida (E.U.)	metro ³	-05 1.478 676
onza fuerza (avoirdupois)	newton	-03 4.448 221
onza masa (avoirdupois)	kilogramo	-03 1.771 845
onza masa (troy o del boticario)	kilogramo	-03 3.887 934
palm	metro	-03 1.828 8
parsec	metro	+16 3.085 676
pascal	newton/metro ²	+05 1.00
paso	metro	+00 1.828 8
peck (E.U.)	metro ³	-02 8.354 004
percha	metro	+00 1.828 8
pértiga	metro	+00 1.828 8
phot	candela/metro ²	+04 1/π
pica (impresores)	metro	+00 1.828 8
pie	metro	+00 1.828 8
pie (E.U., agrimensura)	metro	+00 1.828 8
pie (E.U., agrimensura)	metro	+00 1.828 8
pie de agua (39.2° F)	newton/metro ²	+01 9.806 38

el hecho de que 1

multiplíquese por
-10 5.067 074
-01 4.572

-01 9.998 35
-03 1.101 220
-04 9.463 529
-05 1.478 676
-06 4.928 921
+00 3.624 556
+10 3.70
-07 1.00
+04 8.616 409
+04 8.64
-05 1.00
-03 1.771 845
-06 3.696 691
-03 3.887 934
-19 1.602 10
-07 1.00
-03 1.555 173
-03 1.295 978
-01 2.011 68
-01 3.048
+00 1.00
(5/9) ($t_F - 32$)
($t_F + 459.67$)
-01 9.995 05
-04 9.648 70
-04 9.652 19
-04 9.649 57
-15 1.00
-02 2.011 68
-02 1.00
-03 4.404 883
-03 3.785 411
-03 4.546 087
-09 1.00
-04 1.00
-01 7.957 747
-04 1.182 941
-04 1.420 652
-01 9.00
-02 1.570 796
-02 1.745 329
-03 1.00
-05 6.479 891
-04 1.00
-00 1.000 495
-03 3.590 170
-03 3.60
-00 1.000 165
-02 1.00
-03 4.190 02
+03 4.186 74
+03 4.184
-00 9.806 65
-00 1.00
-00 9.806 65
-03 4.448 221
-04 1/π
-03 3.183 098

TABLA 1-5 Factores métricos de conversión como múltiplos numéricos exactos de las unidades SI (Continuación).

Los dos primeros dígitos de cada valor numérico representan una potencia de 10. Por ejemplo, el valor "-02 2.54" expresa el hecho de que 1 pulg = 2.54×10^{-2} metro.

Para convertir de	a	multiplíquese por	Para convertir de	a	multiplíquese por
langley	joule/metro ²	+04 4.184	pie-bujía	lumen/metro ²	+01 1.076 391
lbf (libra fuerza, avoirdupois)	newton	+00 4.448 221	pie-lambert	candela/metro ²	+00 3.426 259
lbf (libra fuerza, avoirdupois)	kilogramo	-01 4.535 923	pinta (E.U., áridos)	metro ³	-04 5.506 104
legua (británica náutica)	metro	+03 5.559 552	pinta (E.U., líquidos)	metro ³	-04 4.731 764
legua (internacional náutica)	metro	+03 5.556	poise	newton-segundo/metro ²	-01 1.00
legua (terrestre)	metro	+03 4.828 032	polo unitario	weber	-07 1.256 637
libra fuerza (lbf avoirdupois)	newton	+00 4.448 221	poundal	newton	-01 1.382 549
libra masa (lbf avoirdupois)	kilogramo	-01 4.535 923	pulgada	metro	-02 2.54
libra masa (troy o del boticario)	kilogramo	-01 3.732 417	pulgada de agua (39.2°F)	newton/metro ²	+02 2.490 82
litro	metro ³	-03 1.00	pulgada de agua (60°F)	newton/metro ²	+02 2.4884
lux	lumen/metro ²	+00 1.00	pulgada de mercurio (32°F)	newton/metro ²	+03 3.386 389
mano	metro	-01 1.016	pulgada de mercurio (60°F)	newton/metro ²	+03 3.376 85
maxwell	weber	-08 1.00	punto (impresores)	metro	-04 3.514 598
mes (calendario medio)	segundo (solar medio)	+06 2.628	quilate (métrico)	kilogramo	-04 2.00
metro	longitudes de onda de Kr 86	+06 1.650 763	quintal (corto)	kilogramo	+01 4.535 923
micra	metro	-06 1.00	quintal (largo)	kilogramo	+01 5.080 234
mil	metro	-05 2.54	rad (dosis de radiación absorbida)	joule/kilogramo	-02 1.00
milibar	newton/metro ²	+02 1.00	Rankine (temperatura)	kelvin	$t_K = (5/9)t_R$
milímetro de mercurio (0°C)	newton/metro ²	+02 1.333 224	rayleigh (rapidez de emisión de fotones)	1/segundo-metro ²	+10 1.00
milla (E.U., náutica)	metro	+03 1.852	rhe	metro ² /segundo	+01 1.00
milla (E.U., terrestre)	metro	+03 1.609 344	roentgen	coulomb/kilogramo	-04 2.579 76
milla (náutica internacional)	metro	+03 1.852	rutherford	desintegración/segundo	+06 1.00
milla (R.U., náutica)	metro	+03 1.853 184	sacudida	segundo	-08 1.00
milla náutica (E.U.)	metro	+03 1.852	sección	metro ²	+06 2.589 988
milla náutica (internacional)	metro	+03 1.852	segundo (ángulo)	radián	-06 4.848 136
milla terrestre (E.U.)	metro	+03 1.609 344	segundo (efemérides)	segundo	+00 1.000 000
minuto (ángulo)	radián	-04 2.908 882	segundo (sideral)	segundo (solar medio)	-01 9.972 695
minuto (sideral)	segundo (solar medio)	+01 5.983 617	segundo (solar medio)	segundo (efemérides) Consúltese <i>American Ephemeris</i> y el <i>Nautical Almanac</i>	
minuto (solar medio)	segundo (solar medio)	+01 6.00	skain	metro	+02 1.097 28
nudo (internacional)	metro/segundo	-01 5.144 444	slug	kilogramo	+01 1.459 390
oersted	ampere/metro	+01 7.957 747	statampere	ampere	-10 3.335 640
ohm (internacional de 1948)	ohm	+00 1.000 495	statcoulomb	coulomb	-10 3.335 640
onza (E.U., fluidos)	metro ³	-05 2.957 352	statfarad	farad	-12 1.112 650
onza fluida (E.U.)	metro ³	-05 2.957 352	stathenry	henry	+11 8.987 554
onza fuerza (avoirdupois)	newton	-01 2.780 138	statmho	mho	-12 1.112 650
onza masa (avoirdupois)	kilogramo	-02 2.834 952	statohm	ohm	+11 8.987 554
onza masa (troy o del boticario)	kilogramo	-02 3.110 347	statvolt	volt	+02 2.997 925
palm	metro	-01 2.286	stilb	candela/metro ²	+04 1.00
parsec	metro	+16 3.083 74	stoke	metro ² /segundo	-04 1.00
pascal	newton/metro ²	+00 1.00	taza	metro ³	-04 2.365 882
paso	metro	-01 7.62	tonel (E.U.)	metro ³	-01 2.384 809
peck (E.U.)	metro ³	-03 8.809 767	tonelada (corta, 2000 libras)	kilogramo	+02 9.071 847
pecha	metro	+00 5.0292	tonelada (de ensayo)	kilogramo	-02 2.916 666
périga	metro	+00 5.0292	tonelada (equivalente nuclear de TNT)	joule	+09 4.20
phot	lumen/metro ²	+04 1.00	tonelada (larga)	kilogramo	+03 1.016 046
pica (impresores)	metro	-03 4.217 517	tonelada (métrica)	kilogramo	+03 1.00
pie	metro	-01 3.048	tonelada (registrada)	metro ³	+00 2.831 684
pie (E.U., agrimensura)	metro	+00 1200/2937	tonne	kilogramo	+03 1.00
pie (E.U., agrimensura)	metro	-01 3.048 006	tonne	newton/metro ²	+02 1.333 22
pie de agua (39.2°F)	newton/metro ²	+03 2.988 98	township	metro ²	+07 9.323 957
			unidad astronómica	metro	+11 1.495 978
			vara	metro	+00 5.0292
			wall (internacional de 1948)	volt	+00 1.000 330
			watt (internacional de 1948)	watt	+00 1.000 165
			yarda	metro	-01 9.144

