Capítulo 6

Procesos de separación

En este capítulo se estudian los aspectos básicos que rigen los procesos de separación. Se consideran los sistemas que operan en equilibrio físico (o equilibrio de fases) en estado estacionario, es decir, que todas las variables involucradas en el sistema no cambian con el tiempo.

Al igual que para los demás procesos, en los procesos de separación es necesario hacer siempre el balance de materia basado en la ley de conservación de la masa, así como los balances de energía, basados en la primera ley de la termodinámica. Por lo general, encontraremos que esta última ley se verá reducida a la expresión: $Q = \Delta H$.

Se estudian los procesos de separación más comunes en la industria, como la destilación, la absorción y la extracción (en particular, la extracción líquido-líquido), todos basados en los equilibrios de fases.

El contenido de este capítulo se fundamenta, en su parte introductoria (sección 6.1), en el texto de Mahan y Myers (1990), mientras que los aspectos consecuentes se fundamentan en el texto de Holland y López (1981).

6.1 El equilibrio de fases

Es posible estudiar los cuerpos y sus interacciones con el entorno desde diferentes puntos de vista. En consecuencia, es posible plantear para un mismo sistema en estudio equilibrios de diversas naturalezas, como por ejemplo, el equilibrio mecánico, el equilibrio térmico o el equilibrio de material. En este último, se puede analizar el equilibrio químico de un sistema, que es objeto de estudio en el capítulo 7 de este documento, así como el equilibrio físico, mejor conocido como equilibrio de fases.

Las características macroscópicas y microscópicas de una sustancia obedecen a la presión, temperatura y estado de agregación a la que se encuentra la misma. Un sistema es

denominado **homogéneo** cuando las propiedades macroscópicas intensivas del mismo son constantes (se mantienen invariables en el tiempo). Una **fase**, que es una porción homogénea de un sistema, se define como una parte de dicho sistema que puede tener la misma temperatura y presión que las demás partes, pero que tiene otras variables intensivas (e.g. volumen molar o densidad) que son diferentes. Si no hay conversión neta de una fase a la otra, se dice que las dos fases están en **equilibrio** mutuo. Un sistema formado por dos o más fases se dice que es **heterogéneo**.

Los equilibrios de fase pueden ser líquido-vapor, líquido-líquido, líquido-sólido, sólido-vapor, sólido-líquido, y así sucesivamente. Por ejemplo, si en un recipiente sellado (una olla, por ejemplo) se vierte agua líquida que se calienta hasta 100°C, a 1 atm de presión, se logrará, después de un momento, un equilibrio líquido-vapor.

Si se toma una muestra de agua líquida y se coloca en un recipiente vacío, parte de ella se convierte en agua gaseosa. Se dice que el agua se evapora. Si se coloca una muestra de agua sólida, parte del agua sólida también se convierte en gas, lo que se conoce como sublimación. Estos cambios de estado involucran cierto costo energético, y pueden describirse con una ecuación química.

Para que un líquido se evapore, debe realizarse un trabajo contra las fuerzas atractivas intermoleculares, y esto requiere que desde el entorno se suministre energía en forma de calor. A la inversa, cuando un vapor se condensa, el sistema pasa a un estado de energía menor, por lo que se transfiere energía en forma de calor desde el sistema al entorno.

La evaporación del agua, por ejemplo, puede escribirse como:

$${\rm H_2O_{(l)}} \to {\rm H_2O_{(v)}}, \qquad \Delta \hat{H}^{vap} = 10519 \, {\rm cal/mol}, {\rm a} \, \, 25^{\rm o} {\rm C} \, .$$

Esta ecuación indica que el cambio de estado de un mol de agua líquida a vapor de agua requiere un trabajo equivalente a 10519 calorías, a 25°C. Esta es una reacción endotérmica. De manera equivalente, se puede escribir la ecuación inversa, o de condensación espontánea:

$$H_2O_{(v)} \to H_2O_{(l)}, \quad \Delta \hat{H}^{cond} = -10519 \text{ cal/mol, a } 25^{\circ}\text{C},$$

la cual es una reacción exotérmica.

Ambas reacciones pueden ocurrir al mismo tiempo. El equilibrio de fases se alcanza cuando la velocidad de la condensación iguala a la velocidad de la evaporación, por lo que la conversión neta es nula. La ecuación para el sistema en equilibrio se escribe como:

$$\mathrm{H_2O_{(l)}} \ \ensuremath{ \rightleftharpoons} \ \ \mathrm{H_2O_{(v)}},$$

o también como:

$$H_2O_{(v)} \rightleftharpoons H_2O_{(l)}$$
.

Para que el sistema esté en equilibrio, la presión del agua gaseosa debe ser igual a la denominada presión de vapor del líquido (o del sólido) que está por debajo del gas. A 25°C, $H_2O_{(1)}$ formará un sistema en equilibrio con $H_2O_{(v)}$ si la presión del $H_2O_{(v)}$ es 23,76 mmHg. En general, cuando un sólido (o un líquido) está en contacto con vapor cuya presión es igual a la presión de vapor del sólido (o del líquido), se forma un sistema en equilibrio. Si el sistema en equilibrio incluye también otro gas o aire, la presión de vapor representa la presión parcial de la forma gaseosa que debe estar presente para formar un sistema en equilibrio.

Cuando un líquido tiene una presión de vapor mucho mayor que la del agua se le denomina líquido **volátil**. Algunos sólidos que tienen presiones de vapor muy bajas, que parecieran no tener evaporación alguna, se conocen como **sólidos no volátiles**.

La sublimación del $H_2O_{(s)}$ es una reacción más endotérmica que la evaporación de $H_2O_{(l)}$. La mayor libertad de movimiento que las moléculas tienen en un líquido, comparada con la que tienen en un sólido, se obtiene a expensas de una energía potencial intermolecular mayor que produce aumento de entalpía. Esto es:

$$\mathrm{H_2O_{(s)}} \rightarrow \mathrm{H_2O_{(l)}}$$
, $\Delta \hat{H}^{\mathit{fusión}} = 1436 \, \mathrm{cal/mol}$, a 25° C.

Para la reacción de sublimación se tiene que:

$$\mathrm{H_2O_{(s)}} \rightarrow \mathrm{H_2O_{(v)}}, \quad \Delta \hat{H}^{sub} = 11955 \, \mathrm{cal/mol}, \mathrm{a} \, 25^{\mathrm{o}} \mathrm{C}$$
.

Esta cantidad de entalpía puede obtenerse calculando dicha energía como la suma algebraica de la energía necesaria para la fusión del agua más la energía necesaria para la evaporación:

$$\Delta \hat{H}^{sub} = \Delta \hat{H}^{vap} + \Delta \hat{H}^{fusi\acute{o}n} = (10519 + 1436) \text{ cal/mol} = 11955 \text{ cal/mol}.$$

Los estados de equilibrio exhiben ciertas características muy importantes que se resumen a continuación (y estas aplican para cualquier estado de equilibrio de un sistema):

- El equilibrio en los sistemas moleculares es dinámico y es consecuencia de la igualdad entre las velocidades de reacciones opuestas.
- Un sistema se mueve espontáneamente hacia un estado de equilibrio. Si un sistema inicialmente en equilibrio es perturbado por algún cambio en su entorno, reacciona de forma que recupera el equilibrio.
- La naturaleza y las propiedades de un estado de equilibrio son las mismas, con independencia de cómo se haya llegado a él.

• La condición para establecer un sistema en equilibrio representa un compromiso entre dos tendencias opuestas: la tendencia de las moléculas a alcanzar el estado de mínima energía y la tendencia hacia el caos molecular (o entropía máxima).

6.1.1 Dependencia de la presión de vapor con respecto a la temperatura

La presión de vapor de equilibrio depende de manera muy importante de la temperatura. La experiencia muestra que al aumentar la temperatura, para un líquido por ejemplo, aumenta la presión de vapor de equilibrio. En particular, la temperatura a la cual la presión de vapor de equilibrio de un líquido es igual a 1 atm se denomina temperatura de ebullición o **punto de ebullición**.

Si la presión de vapor de un líquido es igual (o ligeramente mayor) a la presión atmosférica es posible la formación de burbujas de vapor en el interior del líquido, y se dice que el líquido empieza a hervir.

Cada sustancia tiene una curva definida por un conjunto de puntos dados por el valor de la presión de vapor de equilibrio para determinada temperatura. Estas curvas se conocen como los diagramas *P-T*. Para el equilibrio líquido-vapor, se dispone de curvas como las mostradas en la figura 6.1, para diferentes sustancias.

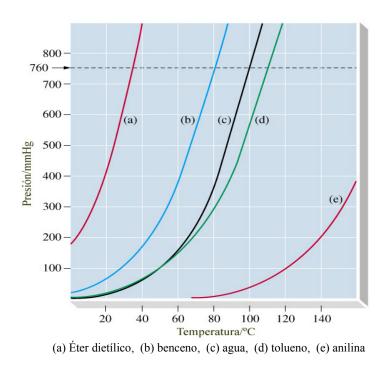


Figura 6.1: Diagrama de presiones de vapor en función de la temperatura

A 760 mmHg (ó 1 atm), que es el valor de la presión atmosférica estándar, el agua hierve a 100°C. A 2 atm, que es el valor de la presión dentro de una olla de cocción rápida, el agua hierve a 120°C, razón por la cual los alimentos se cuecen rápidamente. Si se desea hervir agua en la localidad de Mucubají (Estado Mérida, Venezuela), donde la presión atmosférica es de 600 mmHg (0,79 atm), la temperatura de ebullición del agua es tan solo de 92°C. Si se desea cocinar apropiadamente los alimentos en esta localidad habrá que hacer acto de paciencia.

La comparación de los puntos de ebullición (a partir de la figura 6.1) es una forma apropiada, aunque aproximada, de calcular las volatilidades relativas de los líquidos. Aquellos líquidos que hierven a temperaturas bajas suelen tener presiones de vapor mayores (son más volátiles), a cualquier temperatura, que los líquidos que hierven a temperaturas más altas.

Los valores de las presiones de vapor tanto para sólidos como para líquidos, pueden determinarse mediante algunas expresiones matemáticas que han sido obtenidas, utilizando algunos métodos numéricos, a partir de la correlación entre datos experimentales de las variables termodinámicas de un sistema en equilibrio y que dependen, además de la temperatura, de algunas constantes cuyos valores pueden ser específicos para cada sustancia. Entre las ecuaciones matemáticas más utilizadas están la ecuación de Clausius-Clapeyron y la ecuación de Antoine.

La ecuación de Clausius-Clapeyron relaciona las presiones de vapor, P^{ν} , a dos temperaturas del sistema, T_1 y T_2 , con la entalpía específica de vaporización $\Delta \hat{H}^{\nu ap}$, según la ecuación (6.1):

$$\ln \frac{(P^{\nu})_{T_2}}{(P^{\nu})_{T_1}} = \frac{\Delta \hat{H}^{\nu ap}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \tag{6.1}$$

donde *R* es la constante universal de los gases ideales. Las unidades de presión y temperatura generalmente corresponden al sistema internacional de unidades.

La ecuación de Antoine relaciona directamente la presión de vapor del sistema, P^{ν} , con la temperatura T, utilizando tres constantes calculadas de manera específica para cada sustancia, según la ecuación (6.2):

$$\log_{10}(P^{\nu}) = A - \frac{B}{T + C}, \tag{6.2}$$

siendo A, B y C las constantes de Antoine (que se encuentran tabuladas en la literatura especializada). Las unidades de T y de P^{ν} están definidas en °C o en Kelvin y en mmHg o

en atm, respectivamente. En algunos textos es posible encontrar esta expresión escrita de manera similar, utilizando el logaritmo natural en vez del logaritmo de base 10:

$$ln(P^{\nu}) = A - \frac{B}{T + C},$$
(6.3)

lo que supone que los valores de las constantes a utilizar en este caso deben ser los apropiados para dicha ecuación.

La ecuación de Antoine es muy sencilla de utilizar y bastante precisa, si se trabaja en su rango de validez, lo cual representa una ventaja respecto de las demás ecuaciones existentes. Sin embargo, al ser los coeficientes válidos para cierto intervalo de temperaturas solamente, no es recomendable emplearla en casos donde sea necesario extrapolar.

6.1.2 Diagramas de fase

Cualquier sustancia en estado sólido, al igual que en estado líquido, puede existir en equilibrio con su vapor en un recipiente cerrado. Para cualquier temperatura, es posible establecer un equilibrio para el cual habrá una determinada presión de vapor. Esta dependencia de la temperatura puede ilustrarse en un mismo diagrama, para cualquier sustancia en estado sólido y en su estado líquido.

En la figura 6.2, por ejemplo, se muestra (aunque no a escala) el diagrama P-T para el agua. Los trazos continuos representan las presiones de vapor en equilibrio a diferentes temperaturas. El trazo A-O muestra los valores de P^{ν} en el equilibrio sólido-gas; el trazo C-O, los valores de P^{ν} en el equilibrio líquido-gas, mientras que el trazo D-O representa los valores de P^{ν} en equilibrio de fases sólido-líquido.

El punto *O* representa una condición única para cada sustancia, conocida como **punto triple**. El mismo representa la temperatura y presión únicas en las cuales una sustancia puede existir simultáneamente en equilibrio en las fases sólida-líquida-gaseosa, en el vacío (sin presencia de aire). Para el agua, la temperatura de punto triple es 0,01°C (a 0,006 atm). El punto triple suele estar muy próximo al punto de congelación, que es la temperatura a la que el líquido, el sólido y el vapor están en equilibrio simultáneo en presencia de aire a 1 atm de presión. Para el agua, el punto de congelación se da a 0 °C.

Si la presión se mantiene constante en 1 atm, se puede alcanzar los tres estados de agregación: para temperaturas bajas (punto P), se tiene agua sólida o hielo. Aumentando un poco más la temperatura, se obtiene agua líquida y, finalmente, para temperaturas elevadas se tiene vapor de agua (punto R). Obsérvese que la línea punteada definida por los puntos P-

Q está a la misma temperatura. En el punto P, a 1 atm de presión, se tiene hielo, pero en el punto Q, a una presión mucho mayor, se tiene agua líquida. Esto muestra que para lograr cambios de fase es posible hacer variar la temperatura o modificar la presión.

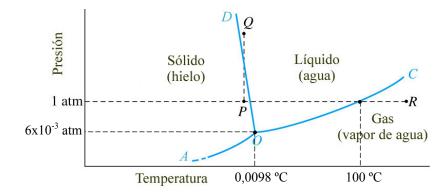


Figura 6.2: Diagrama ilustrativo de Presión-Temperatura

Las áreas entre las curvas representan temperaturas y presiones a las cuales solo puede existir una sola fase. La mayoría de las sustancias se comporta de manera similar al agua. Por supuesto, el punto triple y las curvas de equilibrio cambian. Un ejemplo más realista de un diagrama de fases se presenta en la figura 6.3, para el carbono. En el mismo se proporciona información adicional muy útil para interpretar el comportamiento de dicha sustancia.

6.1.3 Aplicaciones del equilibrio de fases

En la ingeniería química y en general hay muchos procesos de separación y purificación que se basan en el equilibrio de fases. En la industria se utilizan comúnmente las columnas de **destilación**. Por ejemplo, en la recuperación de metanol de una solución acuosa o en la destilación fraccionada del petróleo para obtener diversos derivados en las refinerías.

También es común encontrar torres de **absorción**, destinadas a remover o limpiar impurezas de corrientes de ciertos productos cargadas con alguna sustancia no deseable o contaminante. Muy común es limpiar gases procedentes de procesos químicos, como el SO₂, que al pasar a la atmósfera puede convertirse en "lluvia ácida".

Las operaciones de **extracción líquido-líquido** son de uso regular en la industria petroquímica. Por ejemplo, la separación de mezclas de hidrocarburos parafínicos y aromáticos se hace aprovechando las propiedades de solubilidad de los hidrocarburos

aromáticos en el etilenglicol. Esto se logra estableciendo un equilibrio líquido-líquido entre los componentes.

Igualmente, se encuentran procesos de extracción sólido-líquido, e incluso de evaporación, basados en el equilibrio de fases. Algunos de estos procesos son descritos más detalladamente en la siguiente sección del texto.

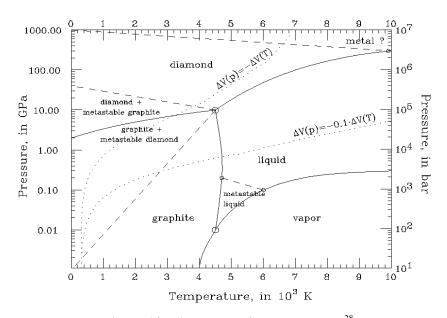


Figura 6.3: Diagrama de fases del carbono²⁸

6.2 La destilación

La destilación tiene como objetivo general la separación de sustancias que tienen diferentes presiones de vapor a una temperatura dada. Es decir, se busca la separación física de una mezcla en dos o más fracciones que tienen puntos de ebullición diferentes.

Al calentar una mezcla líquida compuesta de dos materiales volátiles, el vapor liberado tendrá una mayor concentración del componente de más bajo punto de ebullición comparado con la del líquido del cual se formó el vapor. Por el contrario, si se enfría un vapor caliente, el componente con el punto de ebullición más alto tenderá a condensarse en mayor proporción que el de menor punto de ebullición.

Una columna de destilación consiste en un conjunto de platos o bandejas colocadas en niveles, una debajo de otra. En operación normal, hay una cierta cantidad de líquido en cada plato y se dispone de algún mecanismo para poner en contacto los vapores que

²⁸ Imagen tomada del sitio web de X.G. Wen, en el MIT: http://dao.mit.edu/8.231/carbon_phase_diagram.jpg