



OPERACIONES UNITARIAS III

Prof. Moira Miranda

www.webdelprofesor.ula.ve



Bibliografía

- Operaciones de separación por etapas de equilibrio
Seader/ Henley
- Equilibrium Stage Separations
Wankat
- Procesos de separación,
Judson King
- Operaciones de transferencia de masa
Robert Treybal
- Problemas de Ingeniería química
Ocon/ Tojo

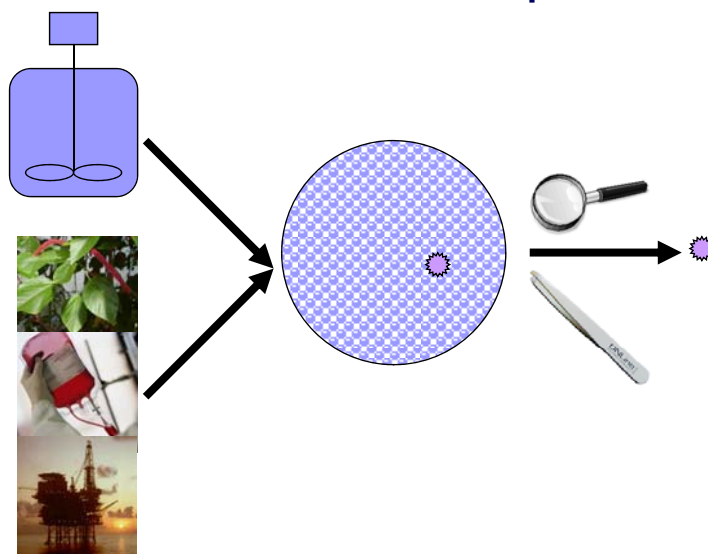


Programación

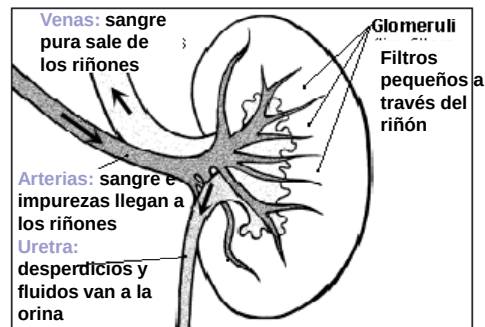
■ 4 parciales	
Destilación instantánea y por lote	20%
Destilación binaria y multicomponente	30%
Extracción liquido liquido	30%
Absorción	20%

Tareas y pruebas cortas % con respecto a los parciales

Procesos de separación: Purificación de sustancias químicas



Procesos de separación: En la naturaleza

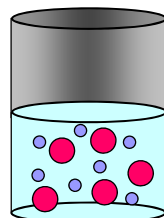


Riñón: el filtro perfecto

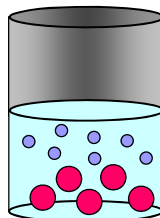
Procesos de separación

El objetivo del procesos de separación es purificar una solución

Para hacer esto se debe causar un transporte diferencial de las especies tal que la mezcla pura pueda ser recogida. La mayoría de los procesos de separación involucra transporte diferencial



mezclada



separada

Ejemplos:
Separación de la sangre
Purificación de drogas
Purificación de Oro
Refinación de petróleo
Purificación de agua
Control contaminación

Por que separar ?

Hay muchas razones por las cuales queremos sustancias puras.

- Necesidad de materiales puros para aplicaciones en ingeniería (semiconductores)
- Necesidad de materiales puros para su procesamiento
- Necesidad de remover toxinas o compuestos inactivos de una solución
- Necesidad de muestras ultra-puras como referencias
- Necesidad de análisis de componentes de una mezcla (ADN)
- Separación de materia prima en sus componentes (petróleo)

Basado en las motivaciones se puede dividir las separaciones en tres áreas:

Separaciones analíticas

- pequeña escala
- determinación composición

Ejemplo:
Cromatografía

Separaciones preparativas

- pequeña escala
- material recuperación

Ejemplo:
Centrifugación

Separaciones industriales

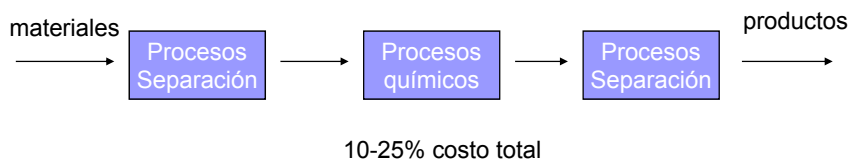
- gran escala
- económico

Ejemplo:
Destilación

La lista de los diferentes métodos de separación es ilimitada. Por lo tanto este curso hará énfasis en las principales operaciones de separación industrial que utilizan los Ing. Químicos

PROCESOS DE SEPARACION

El reactor químico es el corazón de cualquier proceso químico



La mayor parte del equipo de una planta química tiene como objetivo la purificación de materias primas, productos intermedios y productos finales

Descripción básica de las operaciones

Los procesos de separación involucran diferentes **modos de operación**:

- Lote o Batch: no hay flujos
- Continua: Flujos continuos en la entrada y la salida
- Semi-continua: pausa en los flujos

Operaciones son clasificadas como operaciones claves o auxiliares

- Operación clave: involucra separación o reacción

Ejemplos: destilación, reactor, separación de fases

- Operaciones auxiliares: no hay cambio en la composición química

Ejemplos: bombas, compresores, intercambiadores de calor

Diagrama de flujo de bloques indica :

- Las operaciones claves por rectángulos y
- flujos de un proceso a otro por líneas

Diagrama de flujo del proceso indica los procesos por:

Símbolos realísticos de los equipos

Incluye las operaciones auxiliares

Descripción básica de las operaciones

Diagrama de flujo de bloques

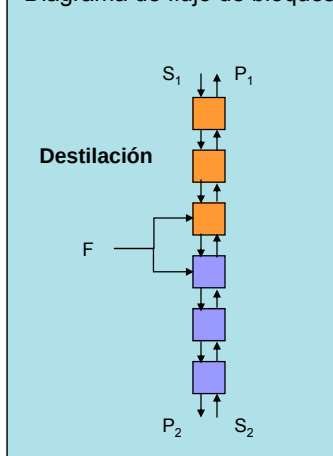
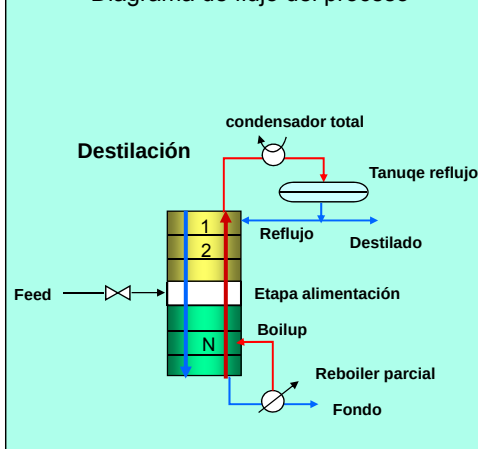


Diagrama de flujo del proceso



Mecanismos de separación

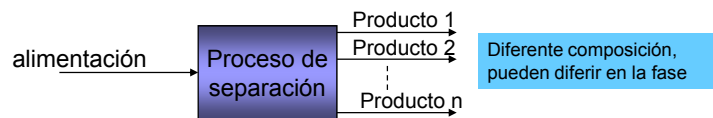
- La pureza no es un proceso espontáneo en la naturaleza

Reduce la entropía del sistema

- La separación involucra procesos **no espontáneos**

- Usualmente la mezcla a separar es homogénea, una fase:
Si no, entonces a menudo se separa una fase primero, usando separación mecánica

- gravedad
- centrifugación
- filtración



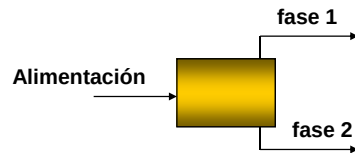
Se alimenta al menos una corriente de alimentación y salen por lo menos dos corrientes de productos de diferente composición

Procesos separación mecánica

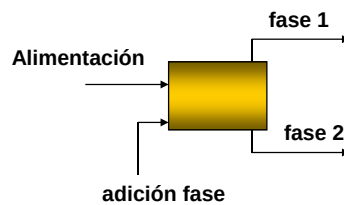
OPERACIÓN DE SEPARACIÓN	Fase inicial	Agente de separación	Principio	Ejemplo industrial
Filtración 	Sólido Líquido	dP, filtro	$D_p > D_{\text{filtro}}$	Eliminación partículas orgánicas del vino
Sedimentación 	Sólido-líquido	Gravedad	Diferencia de densidad	Sedimentación materiales suspendidos agua
Centrifugación 	Sólido líquido	Fuerza centrífuga	Diferencia densidad	Separación de Azúcar solución líquida
Ciclón 	Sólido gas	Fuerza centrífuga	Diferencia densidad	Limpieza aire contaminado con partículas sólidas

Principales técnicas de separación

1- Separación por creación de una fase

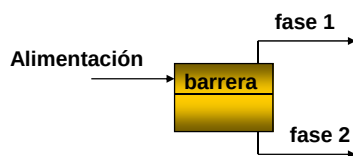


2- Separación por adición de una fase

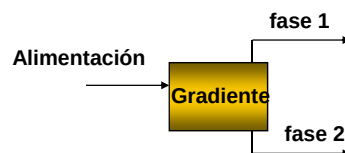


Principales técnicas de separación

3- Separación por barreras

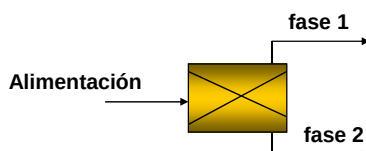


4- Separación por gradiente



Principales técnicas de separación

5- Separación por agente sólidos



Descripción básica de las operaciones

Para todas las técnicas, la separación es alcanzada mejorando la transferencia de masa por difusión de ciertas especies relativas a la transferencia de masa de todas las especies. La fuerza y dirección de la transferencia es gobernada por la termodinámica.

La **separación** es gobernada por la **transferencia de masa**, mientras que el **grado de separación** es limitado por el **equilibrio termodinámico**

La magnitud de la separación alcanzada entre las fases de los productos para cada especie presente en la alimentación depende del aprovechamiento de las diferencias moleculares, termodinámicas y propiedades de transporte entre las diferentes fases:

Propiedades moleculares:

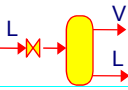
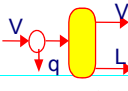
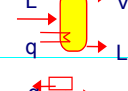
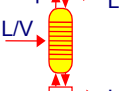
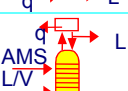
Peso molecular (difusión gaseosa)
 Momento dipolar: polar o no polar
 Carga eléctrica (intercambio iónico)

Termodinámicas y de transporte

Presión de vapor
 Solubilidad
 Difusividad

Separación por creación o adición de una fase

- Generalmente la alimentación es una sola fase (gas, líquido o sólido) y es preciso generar una segunda fase antes que pueda llevarse a cabo la separación
- Esta segunda fase se puede generar por un agente de separación energético (ASE) o un agente de separación material (ASM). Adicionalmente una fase de vapor puede ser creada disminuyendo la presión.
- La aplicación de ASE implica la transferencia de calor o trabajo hacia la mezcla.
- Un ASM puede ser parcialmente inmiscible con una o mas especies de la mezcla, o totalmente miscible con la mezcla pero alterar selectivamente las volatilidades de las especies
- Es necesario que exista un potencial entre las diferentes especies para su distribución en diferentes proporciones, este es controlado por la termodinámica del equilibrio y la velocidad de acercamiento a la composición de equilibrio esta regido por la transferencia de materia en la interfase.

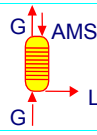
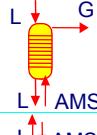
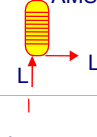
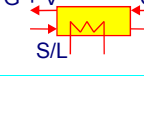
P.S. adición creación de una fase	OPERACIÓN DE SEPARACIÓN	Fase inicial	Fase generada.	Agente de separación	Ejemplo Industrial
	Vaporización de flash 	Líquido	Vapor	Reducción presión	Recuperación de agua a partir de agua de mar
	Condensación parcial 	Vapor	Líquido	Trans. de calor (AES)	Recuperación H ₂ N ₂ de amoníaco a alta presión
	Evaporación 	Líquido	Vapor	Trans.	Obtención de
	Destilación 	Vapor líquido			
	Destilación extractiva 	Vapor líquido			

El agente separador se utiliza para modificar la volatilidad relativa de los componentes. Varía sus coeficientes de actividad.

Distinta polaridad. Forma un complejo o puentes de hidrógeno con uno de los compuestos y lo arrastra hacia el fondo.

Un disolvente es tanto más selectivo para una mezcla cuanto más fácil sea la separación de ésta en su presencia.

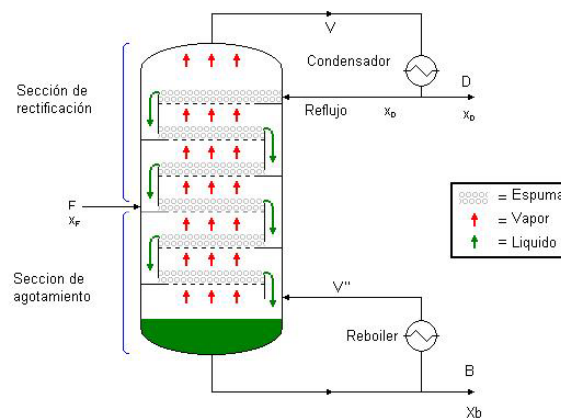
Ps. Adición o creación de una fase

OPERACIÓN DE SEPARACIÓN		Fase inicial	Fase añadida	Agente de separación	Ejemplo Industrial
Absorción		Gas	Líquido (AMS)	AMS líquido absorbente	Separación de dióxido de carbono de productos de combustión con etanolamina.
Stripping		Líquido	Gas (AMS)	AMS gas	Stripping con vapor de agua de separación de residuos ligeros destilación de crudo
Extracción líquido-líquido		Líquido	Líquido (AMS)	AMS solvente	Separación de penicilina en disolución acuosa añadiendo acetato de butilo.
Secado		Sólido y líquido	Vapor (AMS)	Gas AMS Y AES	Secado de alimentos

Destilación

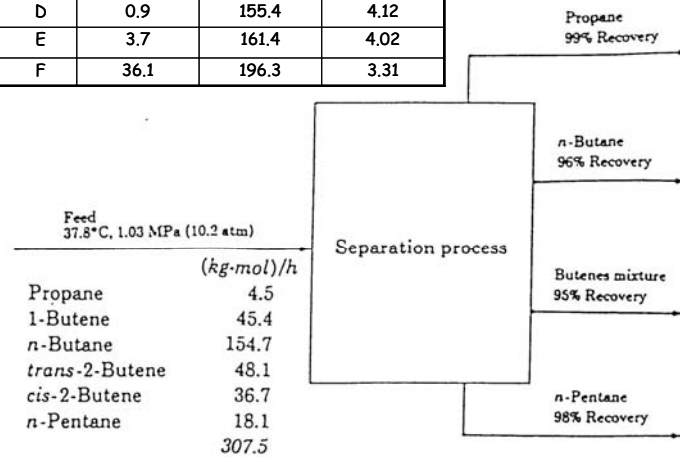
(1) Proceso de destilación:

- * mas popular de los procesos químicos de separación,
- * capaz de producir una sustancia pura de una mezcla,
- * requiere dos fases: líquido y vapor,
- * usa energía como agente de separación
- * diferencia volatilidad



Ejemplo: Recuperacion Butenos

Species		b.pt.(°C)	Tc (°C)	Pc, (MPa)
Propane	A	-42.1	97.7	4.17
1-Butene	B	-6.3	146.4	3.94
<i>n</i> -Butane	C	-0.5	152.0	3.73
<i>trans</i> -2-Butene	D	0.9	155.4	4.12
<i>cis</i> -2-Butene	E	3.7	161.4	4.02
<i>n</i> -Pentane	F	36.1	196.3	3.31

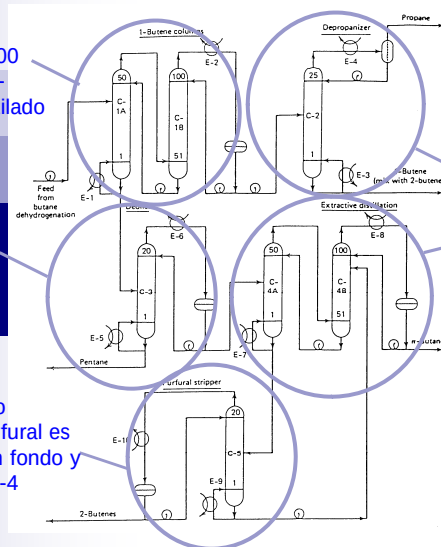


Ejemplo: recuperacion de butenos

Columna de 100 etapas C3 & 1-Buteno en destilado

Pentano en el fondo

2-C4=s como destilado. Furfural es recuperado en fondo y reciclado a C-4



(kg-mol)/h

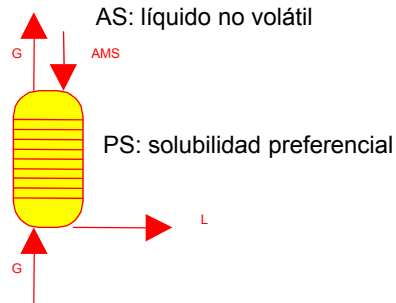
Propane	4.5
1-Butene	45.4
<i>n</i> -Butane	154.7
<i>trans</i> -2-Butene	48.1
<i>cis</i> -2-Butene	36.7
<i>n</i> -Pentane	18.1
Total	307.5

Propano y 1-Buteno

n-C4 y 2-C4=s no pueden ser separados por destilación normal ($\alpha=1.03$), entonces 96% furfural es agregado como un agente extractivo ($\alpha \rightarrow 1.17$).

n-C4 con destilado.

Absorción



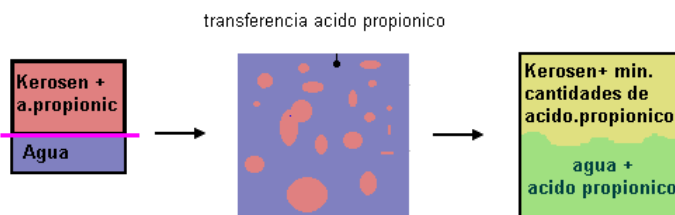
Procesos de absorción y desorción

- * popular en aplicaciones ambientales,
- * transfiere un componente del gas a el liquido o viceversa
- * requiere dos fases: liquido y gas,
- * usa la diferencia de afinidad del componente por el gas o liquido

Procesos de producción

- * remoción de amonio del gas de las refinerías,
- * remoción de CO₂ del aire.,

Extracción



Extracción liquido-liquido:

- * usados en procesos que requieren bajas temperaturas de operación,
- * transfiere un componente soluble de un liquido a otro,
- * requiere dos inmiscibles liquido o parcialmente inmiscibles,
- * usa la diferencia de afinidad del componente para la separación .

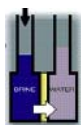
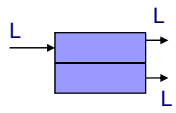
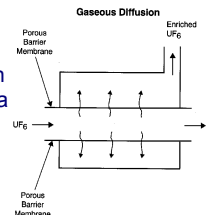
Procesos

- * procesamiento de alimentos,
- * separación farmacéutica,
- * purificación de aceites..



Proceso de Separación por barreras

- La destilación y la extracción son operaciones que utilizan gran cantidad de energía. La extracción requiere también la recuperación o purificación del disolvente
- El interés por nuevos procesos con menor consumo de energía o de materias primas esta incentivando la investigación de nuevas técnicas de separación de especies químicas en una sola fase.
- Los métodos para conseguir estas separaciones están basados en la aplicación de barreras para dar lugar a que las especies se difundan por diferentes velocidades

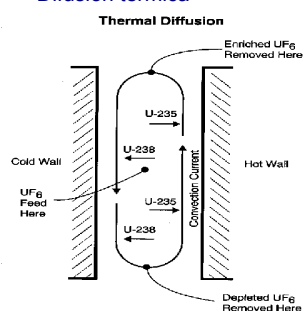
P.S. por barreras	OPERACIÓN DE SEPARACIÓN	Fase inicial	Agente de separación	Método de separación	EJEMPLO INDUSTRIAL
	Osmosis inversa 	Líquido		Presión osmótica: mínima presión necesaria para impedir el paso de las moléculas del disolvente hacia una solución, a través de una membrana	
	Diálisis 	Líquido	Membrana	Diferencia de velocidad de difusión	Recuperación de Sosa cáustica Ind. Rayón
	Difusión gaseosa 	gas	Membrana	Diferencia de velocidad de difusión	Separación Isotopos de uranio

Proceso de Separación por gradientes

- Campos externos pueden ser usados para tomar ventaja de los diferentes grados de respuesta de las moléculas o iones a las fuerzas o gradientes

OPERACIÓN DE SEPARACIÓN	Fase inicial	Método separacion	EJEMPLO INDUSTRIAL
-------------------------	--------------	-------------------	--------------------

Difusion termica



Vapor

Velocidad de difusión térmica diferente

Separación de Isótopos de uranio

Proceso de Separación por agentes sólidos

- Operaciones de separación que utilizan un sólido como agente de separación. El sólido generalmente se encuentra en forma de material granular, y actúa como un soporte inerte para una fina capa de adsorbente.

OPERACIÓN DE SEPARACIÓN	Fase inicial	Agente separacion	EJEMPLO INDUSTRIAL
-------------------------	--------------	-------------------	--------------------

Adsorcion

Vapor-liquido

Solido adsorbente

Separación de P-xilene

Cromatografía

Vapor-liquido

Solido adsorbente

Separación de Isómeros xilene

Recuperación de componentes y pureza de productos

Los procesos de separación están sujetos a la conservación de la materia.

$$n_i^{(F)} = \sum_p n_i^{(P)} = n_i^{(1)} + n_i^{(2)} + n_i^{(3)} + \dots + n_i^{(n)}$$

Fracción de separación del producto i en la corriente j con respecto a la cantidad de i en la alimentación :

$$FS_i = \frac{n_i^j}{n_i^F}$$

Radio de separación (únicamente para dos corrientes),

$$RS = \frac{n_1^I}{n_1^2}$$

- El **factor de separación**, SF , define el grado de separación que puede obtenerse con cualquier proceso de separación particular. Este factor, para la separación del componente 1 del componente 2 entre fases I y II, para una **simple etapa de contacto**, es definido como:

$$SF = \frac{C_1^I / C_2^I}{C_1^{II} / C_2^{II}} = \frac{SR_1}{SR_2} \quad \begin{array}{l} C = \text{composicion variable,} \\ I, II = \text{fases ricas en el} \\ \text{componente 1 y 2.} \end{array}$$

- SF es generalmente limitado por la termodinámica del equilibrio. Por ejemplo, en el caso de destilación, usando fracción molar como la composición variable y dejando ser la fase I el vapor y fase II el liquido, el valor limite de SF es dado en términos de la relación de equilibrio vapor-liquido (K-valores) como:

$$SF = \frac{y_1 / x_1}{y_2 / x_2} = \alpha_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} \Rightarrow K_1 = \frac{y_1}{x_1} \text{ es llamado razon de equilibrio}$$

$SF \propto \alpha$ es llamado volatilidad relativa

- Una separación efectiva se consigue en el momento que el **factor de separación**, SF , difiere significativamente de la unidad. Si $SF=1$ ninguna separación de los componentes i y j tiene lugar
- El factor de separación inherente (FSI) se definirá como el factor de separación que se obtendría bajo condiciones ideales:
 - 1- Para los procesos de separación en equilibrio el (FSI) separación inherente corresponde a aquellas composiciones del producto que se obtendrían cuando se alcanzase el equilibrio completo entre las fases
 - 2- Para procesos de separación controlados por la velocidad de transporte el (FSI) corresponde a aquellas composiciones del producto que ocurrirían en presencia de un solo mecanismo controlante de transporte físico, sin complicaciones procedentes de fenómenos de transporte competitivos.

Factor de separación inherente: procesos de equilibrio

- Sistemas vapor-liquido, si los componentes obedecen a la ley de Raoult y de Dalton

$$p_i = Py_i = P_i^o x_i \rightarrow K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^o}{P} \rightarrow \alpha_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{P_1^o}{P_2^o}$$

- En el caso de soluciones no ideales, incluimos coeficiente de actividad fase líquida

$$p_i = Py_i = \gamma_i P_i^o x_i \rightarrow K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^o}{P} \rightarrow \alpha_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\gamma_1 P_1^o}{\gamma_2 P_2^o}$$

Factor de separación inherente: procesos de equilibrio

- Para procesos de separación en fases líquidas, como en la extracción líquido-líquido, se asume que hay una fase de vapor única que está en equilibrio con ambas fases líquidas, aplicando ley de Raoult:

$$p_1 = \gamma_1^I p_1^o x_1^I; \quad p_1 = \gamma_1^{II} p_1^o x_1^{II} \quad \rightarrow \quad \frac{\gamma_1^{II}}{\gamma_1^I} = \frac{x_1^I}{x_1^{II}}$$

$$SF = \beta_{1,2} = \frac{\frac{x_1^I}{x_2^I}}{\frac{x_1^{II}}{x_2^{II}}} = \frac{\gamma_1^{II} / \gamma_2^{II}}{\gamma_1^I / \gamma_2^I}$$

Factor de separación inherente: controlados por velocidad

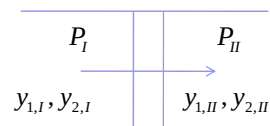
- Difusión gaseosa: Se mantiene un gradiente de presión a través de la barrera, con la presión en el lado del alimento mucho mayor que la del producto. El gradiente de presión causa un flujo de moléculas a través de la barrera.

$$N_1 = \frac{a(P_I y_{1,I} - P_{II} y_{1,II})}{\sqrt{M_1 T}}$$

$$\text{Si } P_I \gg P_{II}$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{y_{1,II}}{y_{2,II}}$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{y_{1,II}}{y_{1,I}} \frac{y_{2,I}}{y_{2,II}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$



a= factor geométrico (barrera)

Mi= peso molecular i

T= Temperatura

N= flujo del componente

Factor de separación inherente: controlados por velocidad

- Osmosis Inversa: se desea hacer fluir selectivamente el agua fuera de una solución concentrada de sal, a través de una membrana polimera.

$$N_w = k_w (\Delta P - \Delta \pi)$$

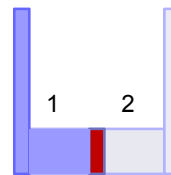
$$N_s = k_s (C_{s1} - C_{s2})$$

$$\text{Si } C_{s1} \gg C_{s2}$$

$$\alpha_{w,s} = \frac{C_{s1}}{C_{s2}} \frac{C_{w2}}{C_{w1}} \approx \frac{N_w}{N_s} \frac{C_{s1}}{C_w}$$

$$\alpha_{w-s} = \frac{k_w (\Delta P - \Delta \pi)}{C_w k_s}$$

N_w, N_s = flujo agua y sal
 $\Delta \pi$ = diferencia presión osmótica
 k_w, k_s = ctes. empíricas
 ΔP = diferencia presión membrana



QUE PROCESO UTILIZAR

- Si las especies a separar difieren altamente en su tendencia a vaporizar utilizar vaporización flash (reducción presión) o condensación parcial (retiro calor)
- Si la diferencia de volatilidad no es lo suficientemente grande utilizar destilación
- Si la diferencia de volatilidad es muy pequeña utilizar destilación extractiva (Se utiliza AMS para aumentar la diferencia de volatilidad)

QUE PROCESO UTILIZAR

- Posibilidad: por ejemplo si se desea separar un par de compuestos orgánicos no iónicos (acetona y eter) no se puede usar intercambio iónico, o se tienen dos compuestos con volatilidad muy cerca no se puede usar destilación
- Valor del producto: valor económico del producto
- Deterioro del producto: deterioro térmico destilación al vacío. Adición de un agente de separación a alimentos no es común.
- Factor de separación y propiedades moleculares:
 - Destilación: presión de vapor modificada por los coeficientes de actividad en la solución
 - Extracción y absorción: solubilidad en un liquido inmiscible