
FACULTAD DE QUÍMICA

Efecto Salino en la Destilación

344 T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

p r e s e n t a :

IVONNE YOLANDA STERN WOLF



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

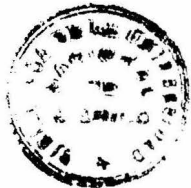
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PROC. _____
FECHA _____
ADD. _____
CLAS. _____
1974
~~32~~
FECHA 1/22
PROC. _____

~~32~~ 313
346



QUIMICA

Honorable Jurado

PRESIDENTE	PROF. RUDI PRIMO STIVALET CORRAL
VOCAL	PROF. SANTOS SOBERON SALQUEIRO
SECRETARIO	PROF. ROBERTO ANDRADE CRUZ
1er. SUPLENTE	PROF. RODOLFO SAMANO IBAÑEZ
2do. SUPLENTE	PROF. CUTBERTO RAMIREZ CASTILLO

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:
FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

ASESOR DEL TEMA PROF. RUDI PRIMO STIVALET CORRAL.

Dedico esta tesis:

con eterna gratitud a mis padres:

Ernesto Stern Grünberger y

Margot Wolf de Stern.

A mis hermanos:

Clara Susana Stern de Eichner

Samuel Eichner Litmanowicz

Jorge Landson Dymensztejn

con todo cariño.

A mis familiares, amigos y maestros por su
apoyo constante y en especial al Ing. Rudi
Primo Stivalet.

A Elias

con todo mi amor.

I N D I C E

CAPITULO I

EFECTO SALINO EN EL EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR

1.1. Introducción	1
1.1.1. Mediciones de presión de vapor	1
1.1.2. Datos de equilibrio líquido vapor de sistemas en ebullición	3
1.2. Método óptimo para la obtención de datos de equilibrio líquido vapor	26
1.2.1. Descripción del aparato	27
1.2.2. Pruebas de funcionamiento	35
1.2.3. Método experimental	38
1.2.4. Resultados experimentales	41
1.2.5. Comentarios sobre los resultados	45
1.2.6. Modificaciones posteriores	49
1.2.7. Correlación de los datos	51

CAPITULO II

EFECTO DE SALES DISUELTAS EN DESTILACION EXTRACTIVA

2.1. Definición de destilación extractiva	55
2.2. Ventajas en el uso de sales disueltas	57
2.3. Técnicas de alimentación de sal	61
2.4. Concentración salina en la columna	62
2.5. Problemas relacionados con la alimentación de la sal	65
2.6. Otros efectos	67
2.7. Estudio de una planta piloto a escala de un proceso de destilación extractiva utilizando una sal disuelta como	

agente separador	68
2.7.1. Datos de equilibrio	68
2.7.2. Equipo y procedimiento	69
2.7.3. Descripción del aparato para la alimentación de la sal ...	72
2.7.4. Espumación inducida por la sal en la columna y técnicas de muestreo	77
2.7.5 Técnicas analíticas	78
2.7.6. Resultados	81
2.8. Recuperación de fenol de una solución acuosa por medio de destilación extractiva con cloruro de sodio	82

CAPITULO III

TEORIA DE SOLUCION DE ELECTROLITOS EN SOLVENTES MIXTOS

3.1. Introducción	88
3.2. Salir afuera y adentro	89
3.3. Teorías de efecto salino	93
3.3.1. Hidratación	94
3.3.2. Presión interna	95
3.3.3. Teorías electrostáticas	97
3.3.4. Fuerzas de van der Waals	104

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	109
NOMENCLATURA	112
BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS	115

INTRODUCCION

El propósito de esta tesis es el de recopilar todas las investigaciones que sobre este tema, efecto salino en la destilación, existan hasta la fecha, clasificarlos, analizar con más detalle los más pertinentes de ellos, y así mismo formar un acervo de recurrencia que sirva para la resolución de problemas relacionados al área.

Todos los estudios relacionados con este tema pueden clasificarse en tres ramas principales : a) Efecto salino en el equilibrio líquido vapor b) Destilación extractiva utilizando sales disueltas como agentes de separación. y c) Teoría de las soluciones en fase líquida de electrolitos disueltos en solventes mixtos.

Los incisos anteriores se analizan detalladamente en los capítulos I, II, y III respectivamente de esta tesis, y a continuación se dará una breve introducción para cada uno de los tres diferentes capítulos.

a) Efecto salino en el equilibrio líquido vapor.

En el diseño de equipos de destilación la relación de equilibrio líquido vapor de los componentes por separarse es de suma importancia, consecuentemente, cualquier factor que afecte la relación de equilibrio a su vez afectará al diseño. La presencia de la sal es uno de estos factores que por el momento debe ser evaluado experimentalmente. Sin embargo, se espera, que a medida que se acumulen más datos, puedan resultar mejores correlaciones hasta que una de ellas pueda hacer posible predecir el efecto salino en aquellos casos en los cuales no hay datos disponibles.

Los estudios del efecto salino en el equilibrio líquido-vapor incluyen, en el caso más sencillo, una fase vapor de dos componentes en equilibrio con una fase líquida de tres componentes, siendo uno de estos tres componentes la sal disuelta.

El sistema más popular en el cual han sido investigados los efectos de varias sales es el de agua-etanol. Otros sistemas que han recibido una atención especial son los sistemas agua-etilenglicol, agua-ácido acético, agua-ácido nítrico, agua-metanol, agua-fenol. Debido a consideraciones de solubilidad, obviamente fueron escogidos sistemas acuosos para los estudios del efecto salino.

Se mencionan las referencias de los trabajos que sobre equilibrio líquido-vapor se han realizado, y se exponen en los casos en los que se juzga importante, los datos experimentales a los que llegaron los diferentes investigadores.

Aquí en este mismo capítulo se describe el método experimental óptimo por medio de cual es posible obtener datos de equilibrio líquido-vapor de los diferentes sistemas, así como también se presenta una ecuación para el efecto salino en el equilibrio, el cual correlaciona la temperatura y las concentraciones en la fase líquida de todos los tres componentes con la composición del vapor en equilibrio.

b) Destilación extractiva utilizando sales disueltas como agentes extractivos.

En la industria química, comunmente se hace uso en destilación extractiva y azeotrópica de la adición de un tercer componente ó agente extractivo para alterar ó eliminar azeótropos, con el interés de facilitar la separación.

ración. Este tercer componente en este estudio se refiere a la sal disuelta. Ya que ésta última es no volátil, para que pueda ser efectiva debe de ser adicionada a la corriente de reflujo que entra a la columna, y obviamente fluirá únicamente hacia abajo. Una de las ventajas del uso de componentes sólidos sobre líquidos como agentes extractivos es el que ninguna traza del agente extractivo, siendo éste no volátil, aparece en el producto del domo.

En el capítulo II, en donde se desarrolla este segundo tema, se describen y analizan algunas aplicaciones industriales y se expone el estudio de una planta piloto a escala de un proceso de destilación extractiva utilizando una sal disuelta como agente separador, así como toda la teoría relacionada con el tema.

c) Teoría de solución de electrolitos en solventes mixtos.

En realidad se le dará mayor énfasis a los capítulos I y II, ya que éstos están más íntimamente relacionados con el efecto salino en la destilación, sin embargo también se analizan las referencias más pertinentes del tema arriba escrito en el capítulo III. Ya que a pesar de que éstos se refieren primordialmente a los cambios termodinámicos que ocurren en la fase líquida de sistemas que no se encuentran en ebullición, si son aplicables al efecto salino en el equilibrio líquido-vapor, en el sentido que muchos de los sistemas estudiados consisten de una sal disuelta en una solución que a su vez consiste de agua y de un no electrolito orgánico.

Aquí en este capítulo se presentan los fenómenos de "salar afuera" y "salar adentro", fenómenos que explican la disminución ó el aumento de la solubilidad del no electrolito en la solución, como consecuencia de la adi-

ción de la sal a la misma.

También se exponen aquí mismo, las teorías de efecto salino que -
tratan de explicar las causas y efectos de la atracción preferencial de una-
sal disuelta por un componente de la solución agua-no electrolito sobre el -
otro.

1.0 EFECTO SALINO EN EL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

1.1. INTRODUCCION

Muchos de los primeros investigadores estudiaron los efectos de las sales disueltas sobre la composición del equilibrio en fase vapor de solventes mezclados por medio de mediciones de presiones de vapor bajo condiciones de temperaturas constantes en sistemas que no se encuentran en ebullición. Otros llevaron a cabo simples destilaciones en laboratorio ó separaciones en laboratorio a presión constante, con la sal disuelta en el destilador.

Mas recientemente, los investigadores han utilizado diferentes tipos de destiladores de recirculación, más notablemente el superado tipo Othmer (1,2), para medir el efecto salino en relaciones de equilibrio líquido-vapor de sistemas en ebullición. Datos de tales investigaciones, con teniendo éstos sistemas que consisten de una sal y un solvente de dos componentes, normalmente son presentados en forma de una curva de equilibrio en la cual la composición del vapor se grafica contra la composición del líquido, siendo esta última reportada en base libre de sal. La mayoría de los investigadores tienden a utilizar concentraciones saturadas de sal con el fin de alcanzar el mayor efecto salino posible de los sistemas bajo estudio. Como resultado, la curva de equilibrio representa el efecto de la sal a concentraciones saturadas a través del rango de composición del solvente binario.

1.1.1. Mediciones de presión de vapor (a temperatura constante)

Tan remotamente como por 1891, Kablukov (3) reportó resultados de-

observaciones del efecto salino en las presiones parciales ejercidas sobre etanol acuoso. Observó que sales más solubles en agua que en alcohol aumentaba la presión de vapor del alcohol y viceversa, las variaciones en la presión de vapor eran proporcionales a la concentración de la sal, y las sales no-electrolitas parecían tener menor efecto en la presión vapor que las electrolitas.

Observó que haluros alcalinoterreos enriquecían con alcohol al vapor, mientras que cloruro de mercurio lo empobrecía, y que el grado de enriquecimiento del vapor era casi proporcional a la concentración salina.

Miller(6) en 1897 hizo observaciones similares, notando también que la magnitud del efecto salino dependería de la diferencia en la solubilidad de la sal en agua pura y en etanol puro. Concluyó que ya sea que la presión total del sistema binario fuera disminuido ó aumentado por la adición de la sal, meramente dependería de que si la presión parcial de un componente era disminuido por una cantidad más ó menos de la que el otro era aumentado, - ésto de nuevo dependiendo de las relaciones de solubilidad de los componentes.

Wright (7) y Butler (10,11), También hicieron observaciones similares, ambos atribuyendo el efecto a la preferencia de asociación de los iones de la sal, ó de solvatación, con las moléculas de un componente del solvente mezclado sobre aquellas del otro.

McBain y Kam (5), mientras que investigaban el efecto salino en el grado de disociación del ácido acético en solución acuosa, observaron que muchas sales disueltas aumentaban la presión parcial del ácido acético.

* de vapor

1.1.2. Datos de equilibrio líquido-vapor de sistemas en ebullición (a temperatura constante)

Johnson, Ward, y Furter (12) encontraron que el propionato de sodio aumentaba grandemente la proporción de n-octano en el vapor del equilibrio de mezclas en ebullición de n-octano-ácido propiónico, y desviaba el azeótropo considerablemente.

El sistema n-octano-ácido propiónico tiene un azeótropo localizado bastante cerca a la porción central del rango de composición de manera que es adecuado para un estudio de su cambio debido al efecto salino. El sistema no es excesivamente volátil. Es estable. Su volatilidad relativa es lo suficientemente baja para mostrar cambios claros causados por el efecto salino.

Ya que el n-octano es no-polar y el ácido propiónico polar, son buenas las posibilidades de encontrar sales que tengan solubilidades marcadamente diferentes en un componente del sistema binario en contraste con otro.

Se escogió como sal al propionato de sodio debido a su alta solubilidad en el ácido propiónico en contraste a su solubilidad despreciable en n-octano. También fue escogido debido a su estabilidad contra descomposición y reacción química cuando se disuelve en el sistema binario. Los datos de equilibrio líquido-vapor obtenidos en las experimentaciones de estos investigadores se encuentran en la tabla I y figura 1 que corresponden al sistema n-octano-ácido propiónico, y en la tabla II y figura 2 para el sistema n-octano-ácido propiónico saturado con propionato de sodio (en base libre de sal).

El efecto de la sal en este sistema es muy evidente. El propionato

* de las pags. 4 y 5 respectivamente

TABLA I

TEMPERATURA °C	% EN MOL DE n-OCTANO		VOLATILIDAD RELATIVA
	EN LIQUIDO (X)	EN VAPOR (Y)	
124	96.7	91.8	0.39
123.7	93.8	87.8	0.48
122.9	88.8	82.7	0.60
122.0	76.6	73.1	0.83
121.8	70.1	69.0	0.95
119.8	64.9	66.0	1.08
121.4	59.5	64.8	1.25
121.9	46.1	56.6	1.55
122.6	46.1	51.2	1.85
	25.8	44.7	2.33
	20.5	40.7	2.66
124.2	13.5	33.7	3.25
133.2	8.2	23.4	3.42
136.8	5.1	12.0	2.54

DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA
n-OCTANO-ACIDO PROPIONICO (PRESION: 750 ± 10 mm.)

TABLA II

TEMPERATURA °C	% EN MOL DE n-OCTANO (BASE LIBRE DE SAL)		VOLATILIDAD RELATIVA
	EN LIQUIDO (X)	EN VAPOR (Y)	
124.4	98.1	95.3	0.39
124.0	94.3	92.1	0.79
124.7	89.5	89.1	1.42
124.7	86.4	86.5	1.50
	74.4	84.5	2.65
125.2	61.5	81.4	3.39
127.0	45.4	82.2	6.02
127.2	42.1	81.4	6.02

DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA
n-OCTANO-ACIDO PROPIONICO SATURADO CON NITRATO
DE POTASIO (PRESION: 750 ± 10 mm.)

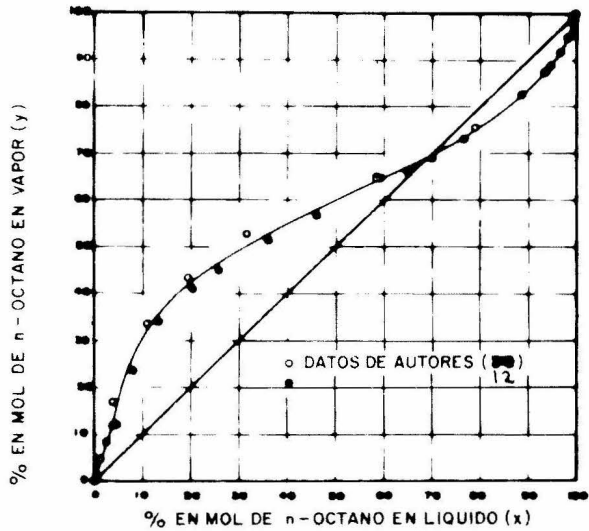


FIG. 1

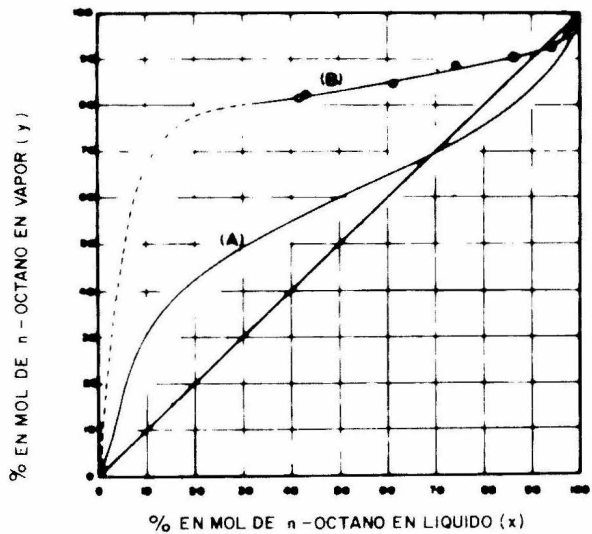


FIG. 2

de sodio es muy soluble en el ácido propiónico que es el más volátil y por lo tanto el de más alto punto de ebullición, mientras que es casi insoluble en el componente más volátil y de menor punto de ebullición que es el n-octano. Como se predijo, la sal incrementa fuertemente la volatilidad relativa del sistema. El resultado del efecto salino fue un giro en la composición azeotrópica de 67 a 92 % en mol de n-octano. Las ventajas de tal efecto en destilación son aparentes.

Garwin y Hutchison (13) investigaron el efecto de varias concentraciones de cloruro de calcio en el sistema agua-ácido acético, encontrando que la afinidad del cloruro de calcio para el agua era lo suficientemente fuerte para reducir la volatilidad relativa baja del sistema e invertirlo aún con concentraciones de sal relativamente bajas.

A concentración salina cercana a la saturación, el valor numérico de la volatilidad relativa invertida, se observaba que excedía a aquel valor original del sistema binario libre de sal. Por consiguiente, el efecto neto de una alta concentración de esta sal fue para incrementar la facilidad de separación, y al mismo tiempo invirtiendo los productos del domo con los productos de la base de tal manera que el ácido acético ahora era obtenido en el domo en lugar del agua.

Los datos experimentales encontrados por estos autores están resumidos en la tabla III. Todas las concentraciones están expresadas en porcentaje en peso. Los resultados del sistema de dos componentes agua-ácido están graficados en la figura 3 en la que se comparan los encuentros de Othmer y Gilmont y los datos que se encuentran en el "Manual para Ingenieros Químicos" de Perry, con los de estos investigadores. La curva obtenida en esta investigación se encuentra entre las otras dos curvas y un tanto cercana a aquella trazada por los datos del Perry.

** de la pag 8

* de la pag 7

TABLA III

% EN PESO

COMBIDA NO.	S	X	Y	T°C.
1A	0 0	71 9	93 9	101 4
2A	0 0	71 5	81 3	100 9
3A	0 0	63 9	71 8	101 3
4A	0 0	14 2	66 3	101 8
5A	0 0	21 6	41 6	104 4
6A	0 0	19 6	17 4	108 0
7	9 3	82 3	83 7	102 0
8	10 1	76 5	73 5	102 4
9	9 7	62 5	59 7	103 2
10	9 4	41 3	49 8	105 0
11	9 6	28 5	25 4	107 6
12	9 2	11 8	11 5	111 8
13	19 7	58 8	79 9	106 2
14	19 3	79 2	75 7	104 8
15	20 0	66 8	19 4	106 2
16	18 8	15 1	40 2	109 0
17	19 0	28 3	18 8	112 6
18A	18 4	13 3	11 0	115 0
19	29 8	83 5	81 5	110 0
20	29 2	83 6	59 7	110 2
21	31 0	79 8	51 8	111 1
22	30 4	48 7	25 0	118 0
23	31 6	62 1	16 0	120 4
25A	37 6	91 0	67 8	115 3
26	40 1	58 0	50 8	116 8
27	36 6	71 7	39 2	114 0
28	39 1	55 1	25 4	118 9
29A	36 8	36 5	16 4	121 6
30	36 2	18 4	7 2	127 2
31	44 7	84 8	67 8	121 2
32	45 1	85 5	48 6	120 9
33	45 8	73 4	33 0	121 9
34	49 5	57 1	20 0	128 0
36	53 4	40 4	31 8	127 9
37	53 2	88 8	47 5	127 5
38	60 3	97 0	65 0	122 3
39	60 5	98 5	80 7	133 9
40	61 0	91 2	50 8	136 0

**EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR Y DATOS DE PUNTOS DE
EBULLICION PARA EL SISTEMA AGUA— ACIDO —
ACETICO — CLORURO DE CALCIO.
(PRESION , 760 mm Hg.)**

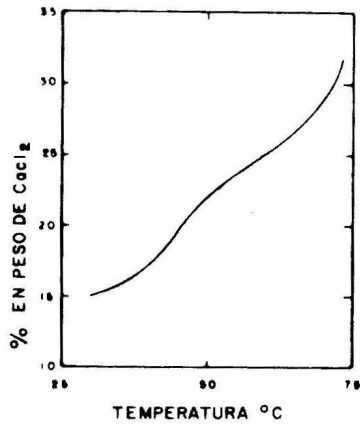


FIG. SOLUBILIDAD DEL CLORURO DE CALCIO EN ACIDO ACETICO GLACIAL .

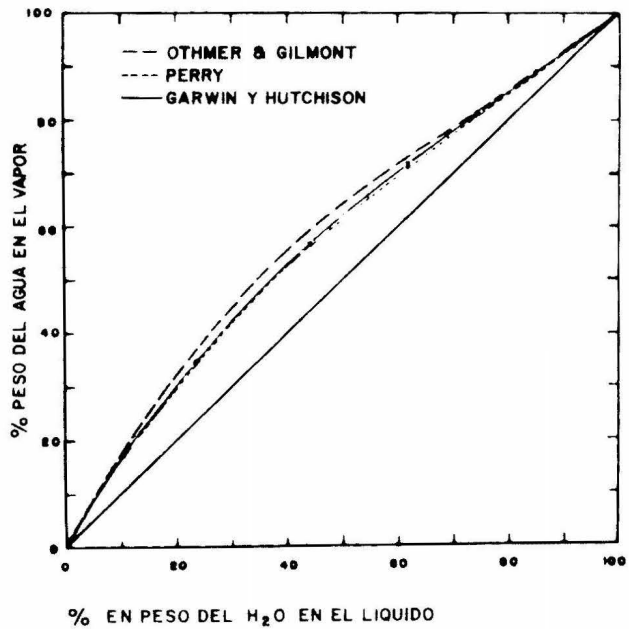


FIG. 3 COMPORTAMIENTO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA AGUA ACIDO ACETICO .

Los puntos de ebullición también son comparados con aquellos obtenidos de las otras fuentes. Para fines de comparación se presentan valores obtenidos con incrementos de 10% en la tabla IV.* Se puede dar cuenta de que se llegó a un acuerdo bastante bueno.

En la tabla (IV)^{'*} se encuentran los datos completos para el equilibrio líquido-vapor y están graficados en la figura 4.^{**} El número adyacente a cada punto experimental en esta figura representa el contenido de cloruro de calcio del líquido en el % en peso más cercano. Las curvas fueron graficadas en la siguiente manera: La mejor curva de 0% de cloruro de calcio fue la primera en graficarse. Cada punto experimental para aproximadamente 10% de cloruro de calcio en el líquido fue vuelto a colocar a exactamente 10% de cloruro de calcio por interpolación ó extrapolación lineal, relativo a la curva de 0% de cloruro de calcio y moviéndose a todo lo largo de la línea perpendicular a la de 45°. Después de que los puntos de 10% de incremento ya habían sido vueltos a localizar, la mejor curva de 10% se trazó a través de ellos. Cada uno de los puntos experimentales aproximados al 20% de cloruro de calcio eran vueltos a colocar con exactitud. Usando el mismo método gráfico anteriormente mencionado se trazó la curva del 20%. Este proceso se continuó hasta que se completó la familia de curvas. En dos corridas experimentales (n°.30 y n°.34)^{***}, la fase líquida estaba muy cerca de la saturación con la sal. Los resultados de estas corridas fueron utilizadas para localizar la línea de saturación aproximada que se muestra en la figura 4.^{**}

En la figura 5^{**} se presenta una gráfica de los puntos de ebullición de las mezclas de agua-ácido acético-cloruro de calcio. El punto de ebullición se encuentra como función de la composición^{****} libre de sal en el líquido, considerando como parámetro la concentración del cloruro de calcio. El número arya-

- * ver pag. 10
- ** ver pag. 11
- *** ver tabla III pag. 7
- **** de agua

TABLA IX.

% EN PESO	OTHTMER Y GILMONT	PERRY	GARWIN Y HUTCHISON
0	118.0	118.1
10	108.6	108.2	109.2
20	106.1	105.1	105.1
30	103.4	103.4	103.4
40	102.3	102.3	102.3
50	101.6	101.6	101.7
60	101.1	101.1	101.2
70	100.7	100.7	100.8
80	100.4	100.4	100.3
90	100.2	100.2	100.2
100	100.0	100.0	100.0

PUNTO DE EBULLICION CONTRA CONCENTRACION PARA
EL SISTEMA ACIDO ACETICO-AGUA.
(PRESION, 760mm DE Hg.)

TABLA (IV)'

% EN PESO				% EN PESO			
X	Y	F. °C		X	Y	F. °C	
0 0	5 0	8 5	111 0	30 0	5 0	7 4	
0 0	10 0	16 5	108 2	30 0	10 0	6 9	
0 0	20 0	26 3	106 1	30 0	20 0	6 0	
0 0	30 0	31 8	105 4	30 0	30 0	5 1	119 6
0 0	40 0	32 5	105 2	30 0	40 0	30 0	116 6
0 0	50 0	32 3	101 7	30 0	50 0	26 5	114 6
0 0	60 0	29 7	101 2	30 0	60 0	23 8	112 6
0 0	70 0	25 2	100 8	30 0	70 0	18 6	111 3
0 0	80 0	21 5	100 5	30 0	80 0	13 0	110 6
0 0	90 0	18 2	100 2	30 0	90 0	7 1 3	110 3
0 0	95 0	16 3	100 0	30 0	95 0	5 5	110 3
10 0	5 0	4 5		40 0	30 0	12 0	125 0
10 0	10 0	9 0	112 8	40 0	40 0	18 5	122 1
10 0	20 0	16 2	109 3	40 0	50 0	21 7	120 0
10 0	30 0	27 6	107 0	40 0	60 0	27 7	118 3
10 0	40 0	37 2	106 4	40 0	70 0	35 0	116 9
10 0	50 0	44 8	104 2	40 0	80 0	44 6	116 3
10 0	60 0	56 8	102 5	40 0	90 0	61 5	117 0
10 0	70 0	67 0	102 8	40 0	95 0	76 5	117 6
10 0	80 0	77 5	102 3	50 0	60 0	31 0	127 4
10 0	90 0	88 2	102 0	50 0	70 0	38 9	125 5
10 0	95 0	92 8	101 8	50 0	80 0	36 5	124 8
20 0	5 0	3 3		50 0	90 0	28 2	125 1
20 0	10 0	6 1		50 0	95 0	26 0	126 2
20 0	20 0	12 1	114 6	60 0	60 0	46 5	134 7
20 0	30 0	19 8	112 1	60 0	70 0	52 0	133 0
20 0	40 0	26 2	110 1	60 0	80 0	59 3	136 3
20 0	50 0	31 7	108 4	60 0	90 0	67 0	138 0
20 0	60 0	42 3	107 0	80 0	90 0	81 0	140 0
20 0	70 0	53 2	106 9				
20 0	80 0	67 0	104 9				
20 0	90 0	81 6	104 4				
20 0	95 0	90 0	104 5				

DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR Y DE PUNTOS DE
EBULLICION PARA EL SISTEMA-ACIDO ACETICO CLO-
RURO DE CALCIO-AGUA (PRESION, 760 mm DE Hg.)

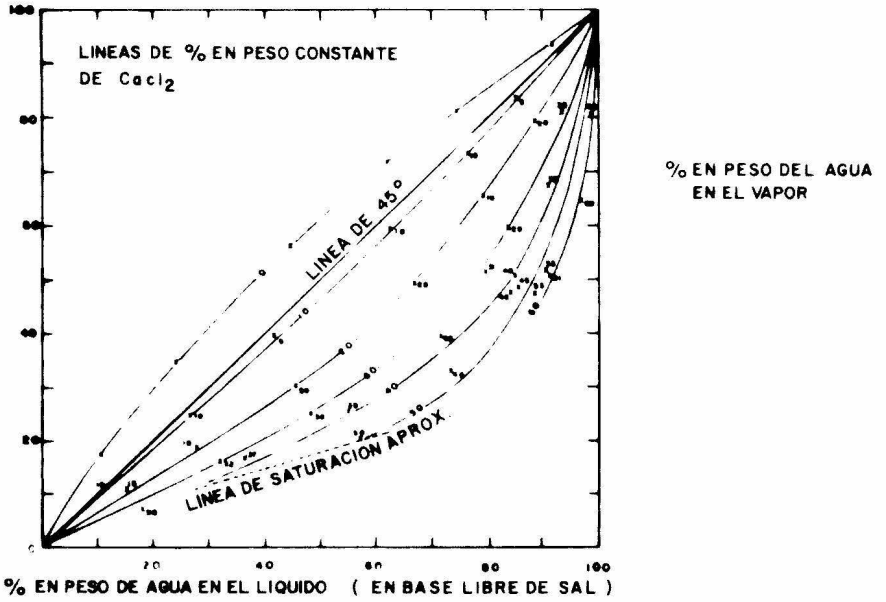


FIG 4 COMPORTAMIENTO DEL EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR DEL SISTEMA AGUA-ACIDO-ACETICO-CLORURO DE CALCIO .
PRESION DE 760 mm DE Hg.

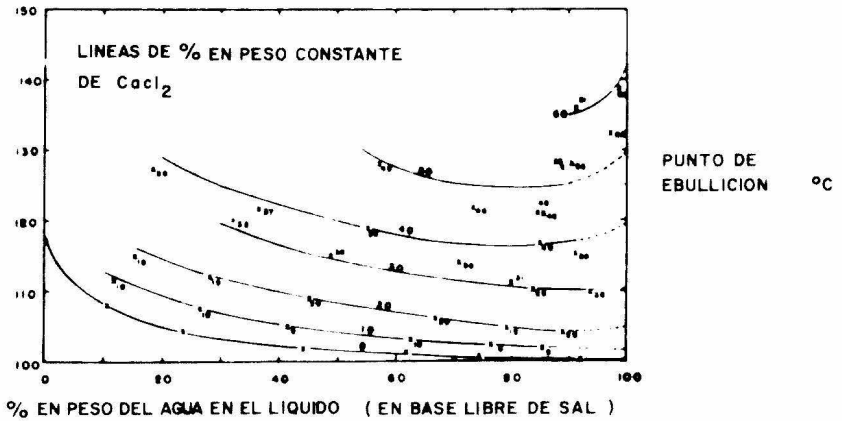


FIG 5 PUNTOS DE EBULLICION DE MEZCLAS DE AGUA - ACIDO ACETICO-CLORURO DE CALCIO .
PRESION DE 760 mm. DE Hg

cente a cada punto experimental representa, como se mencionó anteriormente la concentración de cloruro de calcio en el líquido al % en peso más cercano. Fue utilizada aquí la operación gráfica descrita en la página nueve, con los puntos experimentales removidos en este caso verticalmente.

Las porciones punteadas de las curvas que se encuentran afuera del rango de la investigación fueron encontradas por extrapolación por medio de los puntos de ebullición ya conocidos para las soluciones de agua-cloruro de calcio. Una extrapolación similar en sentido contrario no fue posible por la falta de datos disponibles de los puntos de ebullición de soluciones de cloruro de calcio en ácido acético glacial.

El sistema ácido acético-agua también fue estudiado por otros cuantos investigadores y los resultados de éstos estuvieron de acuerdo con aquellos de Garwin y Hutchison.

Rieder y Thompson (14) estudiaron el sistema agua-etanol saturado con nitrato de potasio. Obtuvieron datos de equilibrio líquido-vapor para este sistema a presión atmosférica. De éstos, los más importantes que obtuvieron fueron: Temperaturas de ebullición, % en peso de alcohol sobre una base libre de sal tanto en vapor como en líquido, % de sal en la solución saturada con nitrato de potasio a la temperatura de ebullición. Los datos experimentales que obtuvieron están enlistados en la tabla V^{*} y fueron graficados sobre coordenadas rectangulares y en una curva mostrada en la figura 6.^{**} La curva correspondiente al sistema binario agua-etanol, determinado por Rieder y Thompson en el mismo destilador Tipo Othmer en el que calcularon el mismo sistema con la sal, es mostrada en esta figura por medio de una línea punteada para una mejor comparación. De estas curvas fueron -

* ver la pag. siguiente

** ver la pag. 14

TABLA V

CORRIDA No.	D hrs.	Y	X	S
1	2	82.6	48.4	24.2
2	2	83.0	52.0	24.2
3	2	83.7	56.4	16.8
4	2	83.2	58.9	14.2
5	2	83.4	63.5	10.8
6	2	84.0	65.8	9.3
7	2	82.7	45.9	27.0
8	2	95.9	96.3	2.5
9	2	87.4	82.3	1.6
10	2	84.8	73.3	5.0
11	2	85.1	75.6	3.8
12	2	85.0	76.3	3.0
13	2	87.1	81.0	2.2
14	1.25	87.1	82.1	1.8
15	1.75	88.6	85.7	1.0
16	2	90.6	88.7	0.7
17	2	92.7	91.7	0.4
18	2	93.8	93.4	0.5
19	2	94.8	94.2	0.5
20	2.25	66.3	2.8	64.9
21	15.2	77.6	8.1	54.8
22	2.25	95.7	95.6	0.3
23	2	97.2	97.2	0.2
24	2	97.7	97.8	0.3
25	2	93.8	93.3	0.4
26	2	94.5	94.4	0.5
27	2	95.0	94.7	0.4
28	2	95.8	95.1	0.4
29	2	96.5	95.6	0.3
30	2	49.3	0.9	70.9
31	2	96.8	96.9	0.3
32	2	79.6	12.0	55.5
33	2	28.2	0.8	71.8
34	2	50.9	1.6	69.5
35	2.5	64.7	2.7	67.7
36	2	81.7	15.3	52.4
37	2	82.6	24.4	48.2

VALORES EXPERIMENTALES DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR PARA
SOLUCIONES DE AGUA - ETANOL SATURADO CON NITRATO DE POTASIO.

D= DURACION EN HORAS.

S= / EN PESO DE KNO_3 EN SATURACION EN EL PUNTO DE EBULLICION.

X= / EN PESO DE $EtOH$ EN LIQUIDO . (LIBRE DE SAL) .

Y= / EN PESO DE $EtOH$ EN VAPOR.

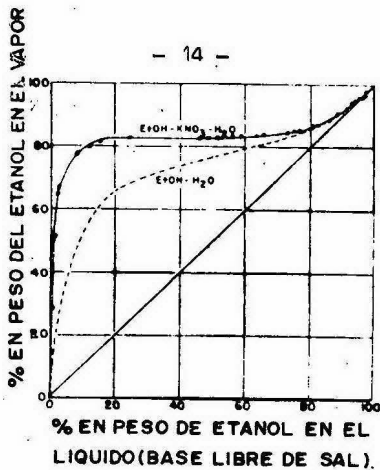


FIG. 6 EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR PARA AGUA ETANOL SATURADO CON NITRATO DE POTASIO A PRESION ATMOSFERICA.

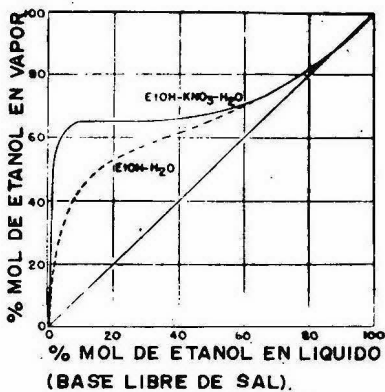


FIG. 7 DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR PARA AGUA-ETANOL SATURADO CON NITRATO DE POTASIO A PRESION ATMOSFERICA.

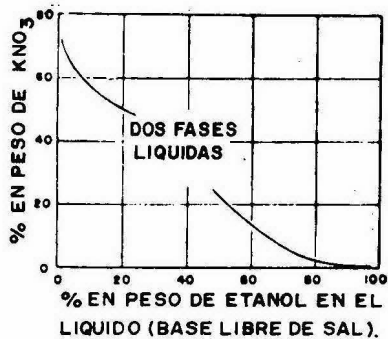


FIG. 8 SOLUBILIDAD DE NITRATO DE POTASIO EN SOLUCIONES DE AGUA-ETANOL EN SUS PUNTOS DE EBULLICION.

tomados los valores de las composiciones en % en peso, X y Y, y fueron calculadas las composiciones en % en mol como se muestra en la tabla VI* y graficadas como se muestra en la figura 7, (ver la pag. anterior).

La solubilidad de nitrato de potasio en soluciones de agua-etanol en sus puntos de ebullición se presenta en la figura 8 . Los puntos de ebullición de las soluciones de agua-etanol que se determinaron separadamente están dadas en la tabla VII**. Los diagramas de composición-punto de ebullición para el sistema ternario saturado con nitrato de potasio (línea sólida) son presentados en la figura 9. (ver la pag. 13)

La volatilidad relativa ó factor de separación, α , se calculó de la muy conocida ecuación:

$$\alpha = \frac{y_a \cdot x_b}{x_a \cdot y_b}$$

donde x y Y son las fracciones mol del componente dado en el líquido y vapor respectivamente. Estos valores están graficados en la figura 10 con datos para el sistema agua-etanol mostrados similarmente en forma de línea punteada.

De las gráficas del porcentaje de alcohol en las fases líquido-vapor (figuras 6 y 7), es obvio que la adición de la sal, que es soluble en uno de los componentes pero no en el otro, incrementa la diferencia en concentración de los componentes líquidos entre las dos fases. Así es como se espera según la teoría cinética: supone que la adición de la sal debería disminuir la presión de vapor del componente en el cual es soluble de-

* ver la pag. siguiente
** ver la pag. 17
*** ver la pag. anterior

TABLA IV

X	Y	x	y	α
0.0	0.0	0.0	0.0
0.5	18.0	0.2	7.9	42.7
1.0	37.0	0.4	16.7	57.3
2.0	61.0	0.8	38.0	76.0
3.0	66.5	1.2	43.7	63.9
4.0	70.2	1.6	47.9	56.5
5.0	72.7	2.0	51.0	51.0
6.0	74.6	2.4	53.5	46.8
7.0	76.2	2.8	55.7	42.0
8.0	77.4	3.3	57.2	39.2
9.0	78.2	3.7	58.4	36.5
10.0	78.8	4.2	59.3	33.2
12.0	79.8	5.1	60.6	28.6
14.0	80.8	6.0	62.2	25.8
16.0	81.6	6.9	63.3	23.3
18.0	82.8	7.9	64.5	21.2
20.0	82.6	8.9	65.0	19.0
25.0	82.6	11.5	65.0	14.3
30.0	82.6	14.3	65.0	11.1
35.0	82.6	17.4	65.0	8.8
40.0	82.6	20.7	65.0	7.2
45.0	82.6	24.2	65.0	5.8
50.0	82.8	28.1	65.3	4.8
55.0	83.2	32.3	66.0	4.1
60.0	83.5	6.9	66.5	3.4
65.0	83.8	42.1	66.9	2.8
70.0	84.3	47.8	67.8	2.3
75.0	85.0	54.0	68.8	1.9
77.5	85.6	57.3	70.0	1.7
80.0	88.3	61.1	71.1	1.0
82.5	87.3	64.8	73.0	1.5
85.0	88.5	69.8	74.4	1.32
87.5	89.9	73.2	77.7	1.27
90.0	91.5	77.9	80.8	1.20
92.0	93.0	81.7	83.8	1.16
94.0	94.5	85.8	87.2	1.13
96.0	95.9	90.3	90.1	0.98
98.0	97.6	93.0	94.2	0.85
99.0	98.7	97.5	96.8	0.78
99.5	99.2	99.0	98.2	0.55
100.00	100.0	100.0	100.0

DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO - VAPOR Y VOLATILIDADES RELATIVAS PARA AGUA - ETANOL SATURADO CON NITRATO DE POTASIO.

X= % EN PESO DE ETOH EN LIQUIDO. (LIBRE DE SAL)

Y= % EN PESO DE ETOH EN VAPOR.

x= % EN MOL DE ETOH EN LIQUIDO. (LIBRE DE SAL)

y= % EN MOL DE ETOH EN VAPOR.

α = VOLATILIDAD RELATIVA.

TABLA VII

PUNTOS DE EBULLICION DE SOLUCIONES
DE AGUA-ETANOL SATURADAS CON KNO_3

TEMP. °C	X	Y	x	y
118.2	0	0	0	0
89.2	5	72.7	2.0	51.0
84.0	10	78.5	4.2	59.3
82.0	15	81.2	6.4	62.7
80.4	20	82.6	8.9	65.0
80.4	25	82.6	11.5	65.0
80.6	30	82.6	14.3	65.0
80.6	40	82.6	20.7	65.0
80.6	50	82.8	28.1	65.3
80.2	60	83.5	36.9	66.3
80.0	70	84.3	47.8	67.8
79.2	80	86.3	61.1	71.1
78.6	90	91.5	77.9	80.8
78.2	95	95.2	88.0	88.6
78.3	100	100.0	100.0	100.0

X = % EN PESO DE ETOH EN EL LIQUIDO
(BASE LIBRE DE SAL.)

Y = % EN PESO DE ETOH EN EL VAPOR.

x = % EN MOL DE ETOH EN EL LIQUIDO
(BASE LIBRE DE SAL.)

y = % EN MOL DE ETOH EN EL VAPOR.

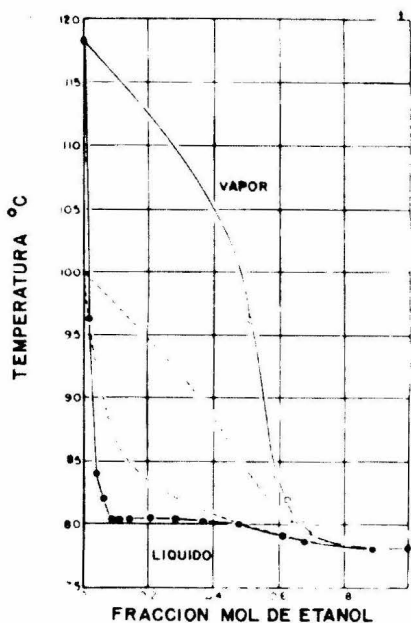


FIG. 9 DIAGRAMA DE COMPOSICION TEMPERATURA PARA AGUA-ETANOL SATURADO CON NITRATO DE POTASIO A PRESION ATMOSFERICA. (LA LINEA PUNTEADA REPRESENTA LA CURVA PARA AGUA-ETANOL.)

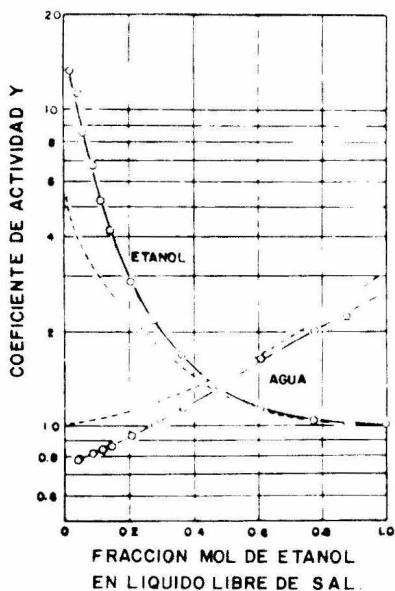


FIG. 11 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD PARA AGUA-ETANOL SATURADO CON NITRATO DE POTASIO A PRESION ATMOSFERICA. (LAS LINEAS PUNTEADAS REPRESENTAN LAS CURVAS PARA AGUA-ETANOL.)

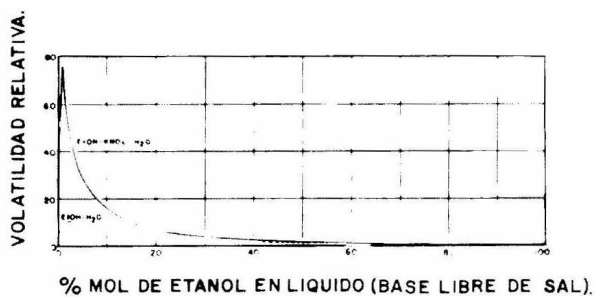


FIG. 10 VOLATILIDADES RELATIVAS PARA AGUA-ETANOL SATURADO CON NITRATO DE POTASIO A PRESION ATMOSFERICA.

bería disminuir la presión de vapor del componente en el cual es soluble - debido al efecto de interferencia de las moléculas de sal en la interfase - entre las fases líquido y vapor.

También se deduce que la volatilidad relativa deberá incrementarse bastante con la adición de la sal, y esto fue comprobado por medio de los resultados experimentales que se muestran en la figura 10, (ver pag. 18).

En el sistema agua-etanol saturado con nitrato de potasio, se nota poco el efecto de la sal sobre la curva de equilibrio arriba de 90% en peso de alcohol, debido a que el nitrato de potasio es muy ligeramente soluble en mezclas de alcoholes de altas concentraciones. También por la misma razón, no se observó ningún cambio en el punto azeotrópico con este sistema, sin embargo en otros sistemas si puede esperarse un cambio en este punto ó rompimiento del azeótropo, como sucede en el caso del sistema agua alcohol-nitrato de amonio.

En el caso del experimento de Rieder y Thompson con estas soluciones saturadas en el punto de ebullición, se notó en la región de aproximadamente 20 a 50% en peso de etanol de que si se le permitía bajar la ebullición, se ponían de manifiesto dos fases líquidas. Las figuras 6 y 7* muestran que la curva de equilibrio es horizontal en este rango, exhibiendo el fenómeno mostrado por todos los sistemas parcialmente miscibles.

Es interesante notar el efecto que tiene la presencia de la sal en la fase líquida sobre los coeficientes de actividad del agua y del etanol. Estos valores fueron calculados para los dos líquidos en el sistema ternario al usar las presiones de vapor en los puntos de ebullición de la solu-

* ver pag. 14

ción saturada con nitrato de potasio.

Para un componente dado, A , el coeficiente de actividad se calcula de la siguiente manera:

$$Y_a = \frac{P \cdot Y_a}{P_a \cdot X_a}$$

donde P= presión total; P_a = Presión de vapor del componente a ; Y_a = fracción mol del componente a en el vapor; X_a = fracción mol del componente a en el líquido.

Los coeficientes de actividad para agua y etanol en un sistema ternario están graficados contra la composición líquida libre de sal en la figura 11*. En esta misma gráfica se muestran los coeficientes de actividad de los dos componentes en el sistema binario agua-etanol usando los datos encontrados por Rieder y Thompson.

Se puede notar en la figura 11* que el coeficiente de actividad del agua disminuye sobre todo el rango debido a la presencia de la sal, mientras que el del etanol es incrementado. Esto es de esperarse ya que la sal tiene una marcada solubilidad en agua y una muy pequeña solubilidad en etanol que tiende a incrementar la tendencia de escape del alcohol y disminuir la del agua. La atracción de las moléculas de sal por aquellas del agua es tan grande que hay una desviación negativa de la ley de Raoult (el coeficiente de actividad es menor que la unidad) encontrada en composiciones líquidas menores de aproximadamente 27% en mol de etanol. En el caso -

* ver pag. 18

de electrolitos muy frecuentemente son encontradas desviaciones negativas de la ley de Raoult. No se observa rompimiento alguno en la curva de ninguno de los dos extremos de la región donde ocurren las dos fases líquidas.

Tursi y Thompson (15) extendieron este estudio a las sales de sulfato de sodio y sulfato de potasio. Los resultados fueron parecidos a aquellos de Rieder y Thompson en relación a que ningún efecto marcado en composición azeotrópica era evidente.

Johnson y Furter (16-19), utilizando un destilador de Othmer superado modificado para estudios de efectos salinos, midieron datos de equilibrio líquido-vapor para un total de 24 sistemas, cada uno consistiendo en un alcohol (metanol, etanol, ó n-propanol), agua, y una sal. Doce diferentes sales fueron usadas con el sistema agua-etanol, y seis cada una con agua-metanol y agua-n-propanol. Definiendo el efecto salino en términos de la diferencia de efecto salino en los potenciales químicos de los dos componentes volátiles, derivaron de consideraciones termodinámicas una ecuación que relaciona la magnitud del efecto salino en la composición de la fase vapor a la concentración salina en la fase líquida, y a su vez esto último relacionado a las propiedades de solubilidad de los componentes puros. Demostraron también que esta relación podría ser derivada de la relación de Gilliland (20) para agentes extractivos líquidos.

Johnson y Furter observaron su relación, la cual fue derivada únicamente para una relación específica de componentes volátiles en un sistema dado, también tomando en cuenta variaciones en las proporciones relativas de los dos componentes volátiles. Esta última observación fue inesperada, ya que el efecto salino se entiende que es una función compleja de

de interacciones e interacción propia entre todos los componentes del sistema (cada interacción es a su vez una función de la composición en la fase líquida y por lo tanto del grado de disociación de la sal), fue atribuido a una tendencia aparente de varios mecanismos de interacción para balancearse entre sí en cuanto concierne al efecto salino de sales moderadamente solubles.

Cuando se graficaba en función a la relación agua-alcohol, los dos parámetros salinos individuales (de los cuales la función de proporcionalidad global del efecto salino es la suma algebraica), a pesar de la variación esencial en sus valores individuales, se observó que se demostraba este efecto balanceador a un grado notable en los sistemas observados. Johnson y Furter extendieron el modelo propuesto por Gross y Halpern (21), con el fin de relacionar los cambios en la composición del vapor a la reducción de la solubilidad mutua de uno de los componentes volátiles en el otro por medio de la sal. Emplearon una derivación similar a aquella de Gordon (22), para probar que una sal incrementará el potencial químico del componente del solvente en el que es menos soluble y viceversa.

Ramalho y Edgett (23) propusieron un método gráfico, basado en la ecuación de Furter, para correlacionar el efecto salino a concentraciones salinas debajo de la saturación. Fueron presentadas verificaciones experimentales de la correlación para el sistema agua-ácido propiónico con varias sales.

Rius (24) estudió el efecto de varias sales en etanol acuoso, n-propanol acuoso, e isopropanol acuoso. Intentó una relación termodinámica entre las fugacidades y las concentraciones salinas y también aplicó las ecuaciones modificadas de van Laar con algo de éxito. Lu (25) intentó-

estimar el efecto salino por métodos empíricos.

Jaques y Furter (26) propusieron una prueba semiempírica para comprobar la consistencia termodinámica de los datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor para cualquier sistema de agua-etanol saturado con sal. Esta prueba se basa en una adaptación del método de Herington (27). La prueba es aplicable tanto para datos de rango de concentración total como para datos que son incompletos en el extremo de concentración alta en alcohol. Para datos que están incompletos en el extremo de mayor concentración de agua, se emplea una prueba menos dura.

Probaron veintitrés sistemas compuestos de agua, etanol y una sal inorgánica a saturación. Por medio del criterio de la prueba propuesta por estos autores, catorce fueron considerados como consistentes, seis estuvieron restringidos dentro de ciertas limitaciones, y tres resultaron completamente inconsistentes.

Esta prueba que desarrollaron los autores anteriormente mencionados puede ser aplicada a cualquier sistema salino siempre y cuando los coeficientes de actividad estén basados en el estado standard de cada componente líquido saturado con la sal.

R.W. Rousseau et.al. (28) desarrollaron un método empírico, relativamente conveniente por medio del cual los datos de equilibrio de los sistemas agua-alcohol-sal inorgánica pueden ser correlacionados por medio de varias formas de integración bien aceptadas de la ecuación de Gibbs Duhem. Esta correlación se llevó a cabo primero calculando los coeficientes de pseudo-actividad de los constituyentes volátiles. Estos coeficien-

tes fueron calculados usando una fugacidad de referencia corregida para la disminución de la presión de vapor ocasionada por la sal disuelta y expresando las concentraciones de los componentes volátiles en una base libre de sal. Los coeficientes calculados de esta manera fueron correlacionados por medio de las ecuaciones de van Laar, Wilson y Renon, exhibiendo la normalización requerida por estas ecuaciones.

A pesar de que este procedimiento no es termodinámicamente riguroso, debe ser útil para la evaluación de sistemas similares que contengan un componente adicionado que sea no volátil y para comparar sus comportamientos con los sistemas originales libres de sal.

Meranda y Furter (29) reportaron datos de equilibrio líquido-vapor a presión atmosférica para diecisiete sistemas, consistiendo cada uno de ellos de agua, un alcohol (metanol ó etanol) y una sal de haluro ó un par de sales mezcladas teniendo un anión en común, disueltos hasta saturación en la fase líquida que se encuentra en ebullición. La matriz de cuatro sales que se utilizó consistía de bromuros y ioduros de sodio y potasio. Los datos de solubilidad son reportados en términos de concentración de sal saturada como una función de la proporcionalidad de agua-alcohol en el líquido.

Algunas de estas mezclas salinas se encontraron capaces de eliminar por completo el azeótropo agua-etanol. Se observó que la volatilidad relativa se incrementaba y en ciertos casos llegaba a triplicarse. Los ordenes de efectividad tanto de aniones como de cationes estaba de acuerdo con aquellos observados por otros investigadores del efecto de electrolitos en solventes mixtos.

Los autores anteriores también reportaron (30) datos de equilibrio líquido-vapor a presión atmosférica para siete sistemas, cada uno de ellos consistiendo de agua, un alcohol (metanol ó etanol), y un acetato salino anhidro (de sodio, potasio, bario, ó calcio) disuelto hasta saturación en la fase líquida que se encuentra en ebullición. Se encontró que tanto el acetato de potasio como el acetato de sodio fueron incapaces de eliminar completamente el azeótropo agua-etanol.

De los datos de equilibrio líquido-vapor obtenidos tanto de haluros salino como de acetatos salinos disueltos en agua y alcohol, se observó que el efecto salino mostraba marcadas diferencias en comparación con los efectos reportados con anterioridad en sistemas binarios con otro tipo de sales. Descubrieron sistemas en los cuales la sal aparentemente causaba tanto el salamiento afuera como el salamiento adentro del alcohol (la explicación de estos términos está en el capítulo 3) al variar las regiones de composición del mismo sistema, dependiendo el efecto predominante en las proporciones relativas de agua y alcohol. También se descubrieron sistemas en los que la sal salaba adentro al componente en el cual era más soluble. Ambos efectos se encuentran en contradicción con las teorías anteriormente aceptadas del efecto salino en el equilibrio líquido-vapor.

1.2. METODO OPTIMO PARA LA OBTENCION DE DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

1.2.1. Introducción

De los distintos métodos para la obtención de datos de equilibrio líquido-vapor el más popular es aquel que usa un destilador de tipo - recirculación. A pesar de que muchos tipos de destiladores de recirculación han sido inventados para poder eliminar los defectos del diseño original de Othmer, el destilador perfeccionado de Othmer (1) continua siendo el que se escoge de preferencia, sea por una u otra modificación, por la - mayoría de los investigadores en este campo. El destilador de Othmer se - destaca por su simplicidad en el diseño y en la operación, y por dar datos consistentes con suma rapidez y precisión.

A pesar de que anteriormente ciertos investigadores experimentaron con otros tipos de destiladores de recirculación (32), encontraron que el diseño de Othmer es el que está más adecuadamente adaptado para los estudios del efecto salino. Este encuentro es común con otros investigadores del efecto salino como son Reider y Thompson (14), Tursi y Thompson (15) y Bogart y Brunjes (33). Sin embargo, recientemente se volvió evidente en - la investigación del efecto salino de que el diseño de Othmer no era lo - idealmente adecuado para este tipo de estudio. Surgieron ciertas modificaciones para adaptar al destilador específicamente para el estudio del efecto salino, y éstos fueron incorporados dentro de los diseños finales prototipos encontrados por A.I. Johnson y Furter (16) y a continuación descritos.

A pesar de que el destilador fue diseñado específicamente para - el estudio del efecto salino, el destilador descrito no es estrictamente -

hablando aplicable unicamente para ello. En efecto se ha probado que da da tos precisos para el sistema agua-etanol, debe estar bien apropiado para estudios con tres y cuatro componentes líquidos.

1.2.1. Descripción del aparato

Dos ventajas importantes que tiene el diseño son la facilidad de operación y su simplicidad. De por sí, el diseño de Othmer es uno de los más simplificados de los destiladores de equilibrio, y éste además es más simple debido a la eliminación de enredos en la cámara de condensación a volumen constante y del contador de gotas. La figura 12* nos muestra un diagrama del destilador modificado. La entrada donde se introduce la carga del lado de la vasija sirve también para sostener al termómetro de la vasija con un adaptador, y así eliminando una abertura. Ya que este destilador fue diseñado para eliminar los problema que provoquen obstáculos de sal ó de otros tipos, el desagüe de la vasija fue eliminado, ya que en los destiladores prototipos se encontró que atrapaba a la sal sólida y al líquido no mezclado, y debido a esta razón y por la finalidad de que sea más simple, fue eliminado.

El analisis de estudios del efecto salino de la muestra de líquido de la cámara que se encuentra en ebullición, posee un serio problema debido a la presencia de la sal, a pesar de que la muestra de vapor, tomando en cuenta que no ocurren infiltraciones, es libre de sal y no volátil. Algunos sistemas como aquellos en los que uno de sus componentes es un ácido, pueden ser analizados por métodos tales como titulaciones en base ácida, aunque debe de ser determinada la concentración salina para poder convertir la composición de la muestra pipeteada en base libre de sal. Sin embargo, las muestras de equilibrio de la gran mayoría de los sistemas, deben ser analizados por métodos, así como el de gravedad específica ó indi-

* ver pag. siguiente

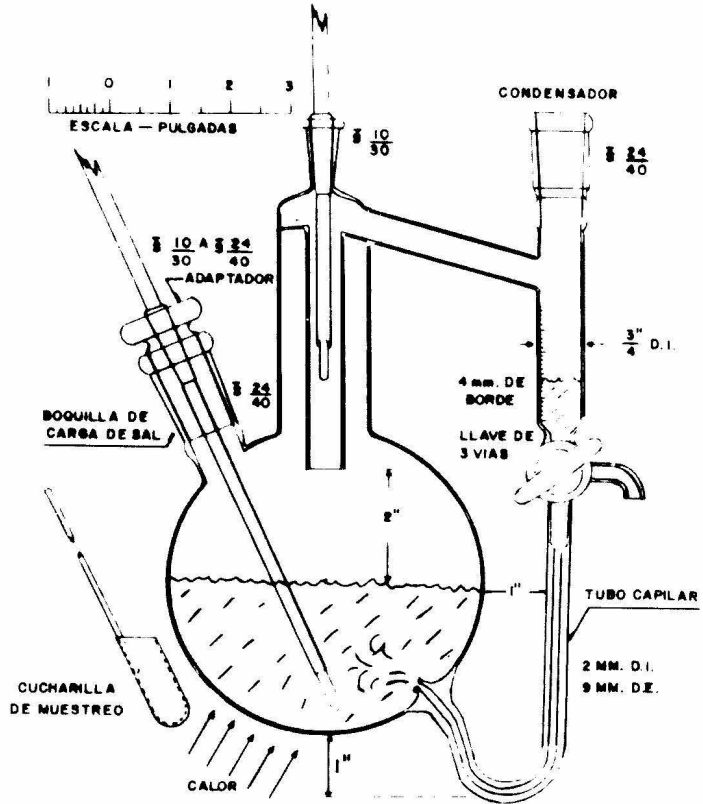


FIG. 12 DESTILADOR DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

ce de refracción, que son fuertemente afectados por la presencia de sales disueltas. Entonces deberán de llevarse a cabo normalmente métodos tediosos de calibración y purificación.

Un aspecto importante del diseño es la gran proporción que existe del volumen de la vasija al volumen de la cámara de condensación. Esta característica simplifica el análisis de muestras de composición en equilibrio de la vasija que contiene la sal, haciendo posible el análisis de la carga binaria preparada antes de que sea colocado en el destilador y que la sal sea agregada. La composición antes de la operación se va a aproximar, a medida que la relación de proporción se vuelva mayor, a la composición del líquido en equilibrio. A operación constante, únicamente necesitará ser analizada la muestra de vapor. Además este método también posee la ventaja de producir datos experimentales rápidamente, y de dar composiciones líquidas en base libre de sal directamente .

Por ejemplo, en el caso del sistema agua-etanol, en el punto de mayor desviación de la composición líquida a la composición de vapor, y utilizando un recipiente de condensado y un volumen de vasija de 6 y 500 ml. respectivamente, el mayor error es menor de la mitad de uno por ciento mol .

Si se desea, este pequeño error puede ser eliminado corrigiendo la composición binaria de la vasija, conociendo la composición original alimentada y el volumen y la composición medida de la muestra de condensado del vapor en equilibrio. La ventaja de obtener directamente la composición del líquido en base libre de sal es enorme.

Una desventaja del gran tamaño de la cámara para la ebullición reside en el volumen de carga requerido. Además este método no es recomendable para sistemas binarios que contienen sales higroscópicas ó humidificables, en el que uno de los componentes es agua, ya que el agua puede ser liberado durante la disolución de la sal, causando alteración en la composición de la vasija después de que ya fue tomada la muestra.

El componente básico del destilador es un matraz de un litro, que está construido de vidrio pyrex. Son tomadas precauciones contra infiltramiento, incluyendo una camisa de vapor interna similar a aquella recomendada por Othmer, aunque su efectividad ha sido incrementada considerablemente.

El reflujo dentro de la cámara de ebullición, ó bien una fuente de error, es completamente eliminado calentando ligeramente el vapor con un alambre en espiral de nicromo, encajado entre dos capas de envoltura de asbesto de magnesia, cubriendo a la vasija desde el nivel de líquido hasta la parte superior del cuello. Mientras que muy poco calentamiento permite el reflujo, mucho tendería a causar flasheo de vaporización completa de las gotitas del líquido en ebullición salpicando arriba en las paredes de la vasija, creando una fuente de error en la muestra de vapor. Se recomienda un sobrecalentamiento de dos a tres grados. El anillo de sello en la parte superior del cuello asegura contra reflujos.

Una de las más importantes modificaciones que se encontró necesario para el estudio del efecto salino, fue el incluir una entrada grande del lado del matraz de ebullición. Facilita el cargamento de la sal antes de una corrida y también el vacío rápido de la vasija después de una corri

da permitiendo que la sal escurra sin obstáculos . También la entrada por si misma por ser más grande así como también la vasiija son más fáciles de limpiar. También se provee de acceso a la boquilla de regreso del condensado para limpiar y también para empacar lana de vidrio flojamente dentro de él para evitar el retroceso del flujo de los cristales salinos sólidos , medida que se encontró no ser estrictamente necesaria tomando en cuenta que la sal sólida no está presente en gran exceso.

La llave de tres vías que une a la cámara de condensado con la línea de retorno debe de estar colocada a un nivel mayor que el nivel del líquido en el matraz además se debe de hacer el efecto de capilaridad para prevenir la contaminación de la muestra de condensado debido al retroceso y mezclado de líquido saturado con sal proveniente del matraz.

El pequeño y curvado surtidor de muestras puede ser enjuagado por afuera, secado suavemente por medio de flama, y enfriado por un golpe de aire antes de que se realiza el muestreo.

La línea de retorno del condensado, construido de un tubo de pared gruesa para que tenga fuerza estructural, está separado una distancia adecuada de la orilla del matraz para prevenir ebullición en la línea causada por transferencia de calor. Se introduce cerca de la base del matraz para proporcionar el máximo contacto posible del condensado con el contenido en ebullición del matraz. La línea de retorno si se une a una distancia corta debajo del matraz para crear una trampa líquida y así poder prevenir que el vapor que se forma en la base del matraz se pase hacia la línea. A pesar de que no se experimentaron dificultades al probarse estos sistemas, cualquier tendencia del condensado que retorna a vaporizarse, antes de introducirse al matraz, puede ser resuelto por enfriamiento de la línea con-

un golpe de aire ó con camisa de agua. La tobera en el extremo de la línea de retorno actua como un chorro para ayudar al mezclado e impide el retroceso de las sales sólidas. La tendencia de los cristales de las sales de concentrarse alrededor de la tobera, asegura la rápida saturación del condensado retornante.

La eliminación del drenaje de la vasija permite que se aplique el calentamiento no necesariamente en el centro, sino sobre una área a la mitad del camino sobre la línea de retorno y el nivel del líquido sobre el fondo alejado como se muestra en la figura 12,* con las ventajas siguientes que siguen: La fuente de calor se aleja de la proximidad de la línea que retorna del condensado, por lo que no será necesario un enfriamiento especial para evitar la vaporización instantánea en esta línea, se permite que se mezcle mejor el condensado retornado al hacerlo pasar hacia dentro de la vasija en un punto alejado de la ebullición más violenta, se reduce el contacto inmediato de condensado no mezclado con posiblemente burbujas sobrecalentadas en la base de la vasija. Debido a esta última falla es por lo que el destilador convencional de Othmer es frecuentemente criticado.

Para el sistema agua-etanol se encontró que el sistema de calentamiento más adecuado era el de la flama concentrada de dos mecheros Bunsen, aplicandose a través de una placa de asbesto. Con este método es posible un control sensitivo de la velocidad de recirculación.

Las temperaturas del vapor sobrecalentado y del líquido en ebullición se leen con termómetros de alta calidad para que den precisiones satisfactorias. El termómetro de la cámara de ebullición se calibró y se leyó con un telescopio para aumentar la precisión.

* ver pag. 28

Una ventaja del diseño modificado surgiendo de la alta relación- que existe de líquido a vapor es la excesivamente rápida velocidad de aproximación a régimen permanente. Del análisis matemático de destiladores de recirculación en equilibrio dado por Marchall y Pigford (34) y usando volúmenes de líquido y condensado de 500 y 6 ml. respectivamente, 99% de equilibrio se alcanzará en el primer llenado de la cámara de condensado, ó a una velocidad de circulación normal, en una fracción de minuto. Por lo que aún permitiendo una circulación de 5 a 10 min. antes de tomar las muestras con el fin de alcanzar muy rápidamente el régimen permanente, la operación es inmensamente más rápida que con los destiladores empleados generalmente

Una caracterización importante en el diseño es el de la flexibilidad del volumen de la cámara de condensado. Para cada posición parcialmente cerrada de la llave, existe una columna específica de condensado sostenido arriba de la llave, que puede ser aumentada ó disminuida por medio de ajustamientos de la llave. El destilador está diseñado de tal manera como para minimizar todas las otras fuentes de retención a cantidades despreciables. El tubo de retorno del condensado es muy corto y de un diámetro interno muy pequeño para poder reducir la retención. Tanto la trampa de anillo en la parte superior del cuello de la vasija como el tubo de transferencia de vapor están en declive para eliminar cualquier retención en estos puntos. De ahí, que con la llave totalmente abierta en la posición que conecta a la cámara de condensado con la línea de retorno, el destilador puede ser inicialmente operado con una retención virtualmente de cero permitiendo que el grado de sobrecalentamiento correcto se alcance y que la sal se disuelva hasta saturación en la vasija. Entonces el nivel de condensado deseado puede ser establecido al desajustar la llave a un grado necesario para crear este nivel, y así se empieza la corrida. Cuando se al -

canza un régimen permanente, la llave se rota a la tercera posición para que rápidamente se vacíe la muestra a través del conducto, y a la vez cortando la línea de retorno.

La cámara de condensación se gradúa de tal manera que los volúmenes retenidos puedan ser establecidos de los tamaños deseados; y también para que la velocidad de circulación pueda ser medida, y de ahí eliminando la necesidad de un dispositivo de contador de gotas. Una posición intermedia de la llave cortará todas las tres conexiones con ella, causando una retención completa y así permitiendo que se mida la velocidad de circulación en la cámara de condensación calibrada.

La habilidad de crear cualquier tamaño constante de condensado retenido por medio de ajustamiento de la llave da al destilador la flexibilidad para usarse con varios métodos y sistemas de análisis de muestras. La retención puede por lo tanto ser ajustada para la muestra de tamaño mínimo requerido, como es recomendado por Othmer. El acceso para la limpieza de la cámara de condensado está disponible en la junta del condensador. La limpieza puede llevarse a cabo con un tubo de cepillo de prueba se es necesario.

También la gran relación de vasija a condensado minimiza ciertas fuentes inherentes de error en el diseño de Othmer, siendo ejemplos de ello el reflujó y la vaporización instantánea, la dilución de la vasija por el condensado retornante, y la condición inicial de insaturación del condensado retornante.

Debido a que la ebullición aparentaba proporcionar una agitación adecuada, no fue necesario emplear la agitación magnética.

Todas las juntas fueron lubricadas con un tipo de grasa de silicón de alto vacío, y se escogió debido a que es insoluble con los fluidos líquidos y de limpieza utilizados.

Ha de subrayarse de que a pesar de que se da una descripción completa del destilador para facilitar su construcción y operación, mucho del diseño de Othmer ha sido retenido. Algunas de las modificaciones que hicieron Johnson y Furter son un tanto similares a aquellas de Smith y Bonner (35), quienes aplicaron el destilador de Othmer al estudio de mezclas binarias parcialmente miscibles.

Las fuentes de las sustancias químicas utilizadas para producir los datos reportados en la investigación de Johnson y Furter son las siguientes. El alcohol absoluto altamente purificado conforme a las especificaciones de la farmacopea británica fue obtenido de Gooderham y Worts Lt. El agua utilizado fue destilado en el laboratorio. Ambas sales fueron obtenidas de la British Drug Houses Ltd., siendo el cloruro de mercurio de grado pro-análisis y el cloruro de sodio una sustancia química certificada de no menos de 99.5% de pureza.

1.2.2. Pruebas de funcionamiento

(a) Arrastre

La máxima velocidad de circulación posible está gobernada por medio del punto en el cual ocurre inundación en la boca del condensador. A esta velocidad máxima y a velocidades menores, fueron realizadas corridas usando el sistema binario agua-etanol saturado con cloruro de amonio. Muestras del condensado fueron sometidos a una titulación de Mohr con

nitrate de plata y se encontró que estaba completamente libre del ión cloruro. Una velocidad de circulación de aproximadamente 20 a 25 m'. por minuto se encontró que daba la operación global más satisfactoria.

(b) Calibración del termómetro.

El termómetro de la vasija se calibró hirviendo varias sustancias químicas puras consecutivamente en la vasija y leyendo el termómetro de la vasija, manteniendo un vapor sobrecalentado ligero y normal. Se graficó un diagrama de corrección.

(c) Tiempo para alcanzar el régimen permanente.

Para esta prueba fue utilizado el sistema ácido propiónico-octano (32), para poder permitir un tipo de análisis de titulación del condensado requiriendo unicamente muestras diminutas de manera de que no se altere la composición global al muestrearse. Fue cargada una composición en la cual la composición del vapor era marcadamente diferente de la composición líquida, y el tiempo fue medido desde la formación de la primera gota de condensado. La temperatura de régimen permanente fue alcanzada instantáneamente como se leyó en el termómetro de la vasija. Operando con cero de retención, también fue inmediata la obtención de la composición de régimen permanente. Operando con una retención de 6 ml., que es el tamaño requerido para un análisis de gravedad específica, se alcanzó un régimen permanente de cerca de uno por ciento en dos minutos y de cerca de un décimo de uno por ciento en cuatro minutos.

(d) Precisión.

Fueron realizadas quince corridas utilizando el sistema binario agua-etanol a presión atmosférica para poder checar la exactitud de ...

los datos obtenidos del destilador.

Los datos resultantes fueron comparados con los mejores datos disponibles, los cuales fueron obtenidos de la siguiente manera. Una gráfica grande de datos de agua-etanol de Carey y Lewis (37), Langdon y Keyes (38), Rieder y Thompson (14), Beebe (39), y fue trazada la línea más adecuada, dando más peso a los datos de las primeras tres referencias arriba-escritas. Los datos de agua-etanol de cada una de estas fuentes se encontraron que era marcadamente consistentes con aquellos de los otros, con desviaciones máximas de la línea más adecuada siendo del orden de dos a tres-décimos de uno por ciento.

Los datos obtenidos en las quince corridas están reportados en la tabla VIII*. La comparación entre los datos reportados previamente y los experimentales sobre el sistema agua-etanol se muestran en la figura 1 para fines de comparación de exactitudes. La línea sólida representa los mejores datos disponibles, mientras que los puntos representados como círculos son los datos experimentales reportados.

TABLA VIII
Agua-etanol, a la presión de 755 \pm 2 mm.

T °C	% en mol de etanol	
	líquido (x)	vapor (Y)
100.0	0.0	0.0
97.6	0.5	7.4
91.6	3.5	27.7
88.7	5.4	34.9
86.0	9.0	43.7
83.0	18.6	52.1
81.4	32.9	58.1

* que se encuentra a continuación

T °C	líquido (x)	vapor (Y)
79.2	54.8	67.4
78.9	64.0	72.0
78.8	76.0	78.8
78.3	87.1	87.5
78.3	91.6	91.4
78.4	95.1	94.6
78.3	98.4	98.0
78.6	100.0	100.0

1.2.3. Método experimental

Una razón para establecer los datos de equilibrio líquido-vapor del sistema binario de los tres diferentes sistemas agua-alcohol, era para comparar los datos obtenidos con aquellos que se encuentran en la bibliografía como medida de exactitud del aparato y del método experimental. Los datos para el sistema agua-etanol a presión atmosférica, ya fueron reportados anteriormente en este trabajo. Aquellos para agua-metanol y agua-propanol, junto con una comparación con datos de la bibliografía están incluidos también en este trabajo. El método utilizado es el descrito con anterioridad. Como complemento, en cada corrida con estos tres sistemas binarios, la composición líquida de régimen permanente, calculada por balance de materiales de los volúmenes y densidades de la carga al destilador y el vapor condensado de régimen permanente de la cámara de condensación, fue comparado al valor medido actualmente al final de la corrida. Esto fue una comprobación del método de balance de material usado para obtener la composición líquida en el equilibrio en una base libre de sal en la presencia de sal saturada.

Los datos experimentales obtenidos por medio de este método - se muestran en las figuras 14 y 15 de la pag. 42 . En estas figuras son mostradas con líneas sólidas los promedios de los mejores datos obtenidos en la bibliografía sobre agua-metanol, y agua-n-propanol, mientras que los puntos representan los datos experimentales obtenidos por medio de este método.

Para algunos sistemas, las concentraciones salinas saturadas - eran medidas por medio de la titulación de Mohr para el ión cloruro, mientras que para otros la concentración meramente se reportaba estar saturada. La composición líquida en el régimen permanente fue calculada por medio de balance de materiales de los volúmenes y densidades del líquido cargado al destilador antes de agregar la sal y del contenido de vapor condensado a régimen permanente, siendo obtenidas las composiciones por medio de mediciones de gravedad específica de las muestras .

El método experimental realizado por Johnson y Furter y ya mencionado anteriormente, diseñado por ellos mismos el destilador nuevo en él utilizado, consistió en lo siguiente:

Se prepararon 500 ml. de la composición binaria deseada. Después de que se retiró una muestra para análisis, la muestra fue cargada al destilador junto con la cantidad de sal en cuestión y una viruta para la ebullición. El destilador fue armado y el calor ajustado para alcanzar una velocidad de circulación correcta. La operación continuó con una retención de condensado de cero hasta que fue alcanzado el grado de sobrecalentamiento correcto y hasta que se alcanzó la saturación con un ligero exceso de sal sólida, con adiciones de sal si era necesario. La llave -

fue entonces girada parcialmente para crear una retención de condensado del tamaño requerido para la muestra. Fue ajustada cuidadosamente para mantener este nivel constante. La ligera disminución en el volumen del matraz debido a lo anterior asegura todavía más una saturación. Se le dió al destilador de 5 a 15 min. para alcanzar el equilibrio. El conducto de la muestra fue secado por medio de flama. La muestra fue retirada rápidamente, tapada, y colocada en baño de agua para enfriamiento. La muestra de condensado fue tomada antes de que cesara la operación, para que no se introdujeran errores debido a que la cubierta caliente del matraz continuara vaporizando líquido hacia la muestra después de que la ebullición terminara. Para sales muy solubles el volumen de la carga puede llegar a reducirse a 300 ml. sin materialmente afectar la exactitud.

Si por alguna razón las primeras gotas formadas de condensado se negaran a pasar a través de la llave al usar componentes de alta concentración y de altas tensiones tales como el agua, la situación se puede remediar moviendo la llave para evitar que se aplique una succión en el conducto y con el fin de atraer líquido del matraz hacia arriba al nivel de la llave, y enseguida regresando la llave a su posición original. Una vez comenzada la circulación, ya no se presenta esta dificultad.

Después de que fue tomada la muestra de vapor condensado y acabado el calentamiento, se tomó una muestra del matraz para analizar la concentración de sal. En el momento en que se suspendió la ebullición, se abrió la entrada grande que está de un lado del matraz.

La muestra fue retirada por medio de una cucharilla de muestreo y vaciada, con repetidas enjuagadas interiores con agua pura, hacia un vaso para su análisis. Inmediatamente después de esto el contenido del ma -

traz fue vaciado rápidamente dentro de una vasiija graduada de un litro - dejando atrás únicamente el exceso de sal presente que aseguraba la saturación. El propósito de ésto es el de permitir el cálculo de la concentración de sal en términos de peso por unidad de solvente así como también - por unidad de solución, conociendo el volumen de la mezcla binaria libre - de sal inicialmente cargada.

1.2.4. Resultados experimentales

Se obtuvieron datos isobáricos en lugar de isotérmicos debido a la importancia industrial del primero. Fueron escogidas las sales de cloruro de sodio y cloruro de mercurio para la ilustración del efecto salino - debido a que mientras el cloruro de sodio es más soluble en agua en ebullición que en etanol en ebullición, el contrario es cierto para cloruro de mercurio. También fueron escogidos debido a que ninguno de las dos es higroscópica.

Todos los datos se reportaron en base libre de sal. Aunque no están enlistadas las concentraciones salinas saturadas, fueron determinadas para cada corrida por medio de una titulación con nitrato de plata.

La figura 14 y 15 de la p.42 muestra el efecto de estas sales en la curva de equilibrio. Las tablas IX y X de las pags. 43 y 44 respectivamente enlistan estos datos.

Se puede notar que el efecto de las dos sales sobre la volatilidad relativa es tal y como se predijo.

El cloruro de sodio siendo más soluble en el componente menos volátil

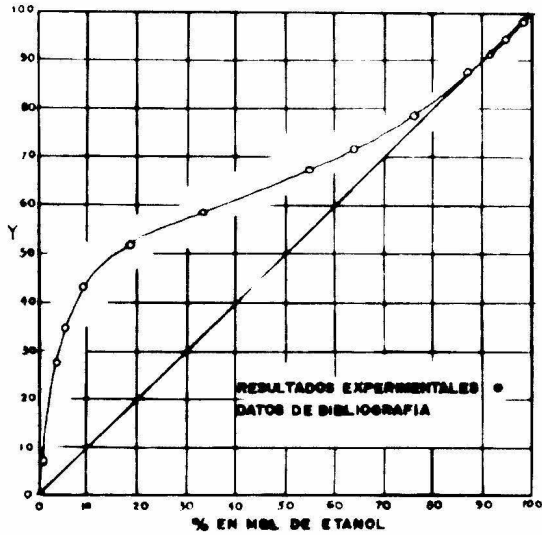


FIG. AGUA-ETANOL A PRESION DE 1 ATM.

14

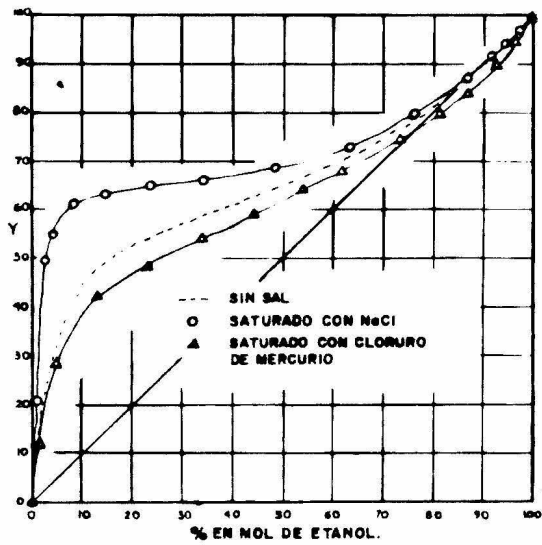


FIG. 15 CURVAS DE EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR A 1 ATM.

TABLA IX

Sistema agua-etanol saturado con cloruro de calcio
La presión es de 755 \pm 7mm.

T °C	% en mol de etanol (base libre de sal)	
	en líquido (X)	en vapor (Y)
108.8	0.0	0.0
101.8	1.1	20.9
88.4	2.5	49.8
85.9	4.2	55.0
82.4	8.0	61.5
80.9	14.6	62.8
80.3	22.9	65.0
80.1	34.0	66.2
79.5	48.0	68.8
78.8	63.4	73.4
78.3	76.4	80.0
77.4	86.9	86.9
78.4	91.7	91.7
77.3	94.5	94.3
77.9	97.3	97.1
77.7	100.0	100.0

TABLA X

Sistema agua-etanol saturado con cloruro de mercurio
La presión es de 750 \pm 4 mm.

T °C	% en mol de etanol (base libre de sal)	
	en líquido (X)	en vapor (Y)
99.9	0.0	0.0
96.2	1.3	12.2
91.4	4.5	28.3
86.2	12.7	42.6
84.6	22.8	48.2
83.0	33.9	54.3
82.0	44.4	59.0
81.3	54.0	64.6

(continúa en la pag.)
siguiente

Continuación de la tabla X

T °C	en líquido (X)	en vapor (Y)
81.0	61.8	67.9
80.8	73.4	74.9
80.6	81.3	80.0
80.7	87.3	84.4
80.5	92.9	90.1
80.7	96.6	95.0
80.9	100.0	100.0

til, aumenta la volatilidad relativa, mientras que el cloruro de mercurio, - siendo más soluble en el componente más volátil, disminuye la volatilidad - relativa.

El cloruro de sodio, el cual es muy soluble en agua pero casi insu^luble en etanol, se observa que tiene poco efecto sobre la co posición del - vapor de las mezclas ricas en etanol, mie tras que si muestra un marcada e - fecto hacia el extremo de la curva rica en agua. El cloruro de mercurio, - siendo bastante soluble, en ambos componentes, ejerce un efecto más uniforme a través del rango de composición binaria. El cl ruro de sodio se observa - que gira la composición a-eotrópica desde 37 hasta más de 90% en mol de eta- nol, mientras que el cloruro de mercurio lo invierte desde 7 hasta 77%.

Los datos experimentales de los sistemas binarios agua-alcohol - coincidieron con los datos promedio de la bibliografía hasta aproximadamente dos décimos de un mol por ciento. La comparación entre las composiciones lí- quidas de régimen permanente medidas y aquellas determinadas por balance de- materiales mostraron una desviación promedio de menos de un décimo de un mol por ciento, indicando con ello que el siste a es cercano y que el método de- balance de materiales, es una técnica adecuada.

Las figuras del 16 al 23 de las pags. 46 y 47 ilustran algunas de las curvas típicas de equilibrio líquido-vapor. Las curvas son para presión atmosférica y son reportadas en base libre de sal. La curva correspondiente a los sistemas agua - alcohol sin sal están mostrados en cada figura como una línea de una serie de quiones para propósitos de comparación, de con el fin de que la magnitud del efecto pueda notarse con facilidad. Han sido incluidos datos de la bibliografía en las gráficas para los sistemas en los cuales existan.

1.2.5. Comentarios sobre los resultados

Aunque en la mayoría de los casos las sales salieron afuera al alcohol del agua en los tres diferentes sistemas binarios de agua-alcohol que se investigaron, como es evidente debido al aumento de la actividad del alcohol en la fase vapor, algunas sales si tuvieron pequeño efecto debido a su baja solubilidad en el sistema. Dos sales, cloruro de mercurio y bromuro de mercurio, causaron salamiento adentro como se ilustra en la figura 21 de la pag. 47. Debido a este efecto, el valor del parámetro de salar afuera k_3 resulta ser negativo.

Un cambio muy ligero en la azeotropía de sistema agua-etanol hacia un enriquecimiento de la composición en etanol aparentemente es causado por aquellas sales más efectivas en salar afuera al etanol. Este efecto es indefinido ya que la solubilidad de estas sales en la mezcla azeotrópica es tan pequeña que el efecto salino es casi inexistente.

Como se muestra en las figuras 20 y 21 de la pag. 47, estas -

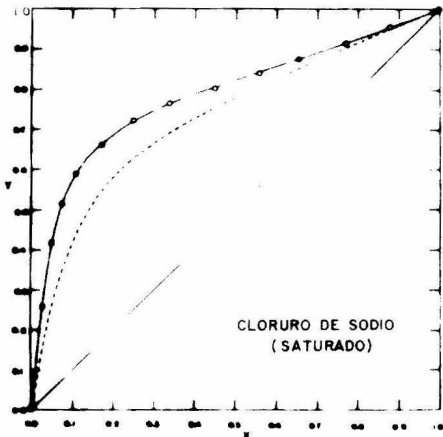


FIG. 16

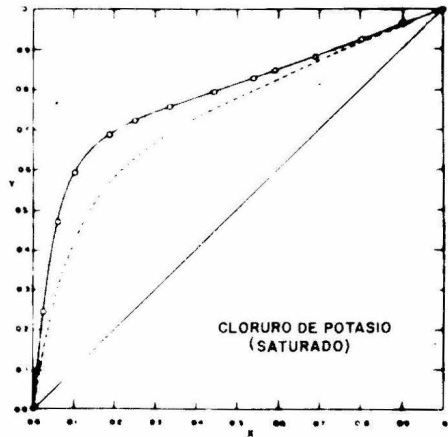


FIG. 17

CURVAS TÍPICAS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA AGUA-METANOL CON EFECTO SALINO (PRESIÓN ATMOSFÉRICA)

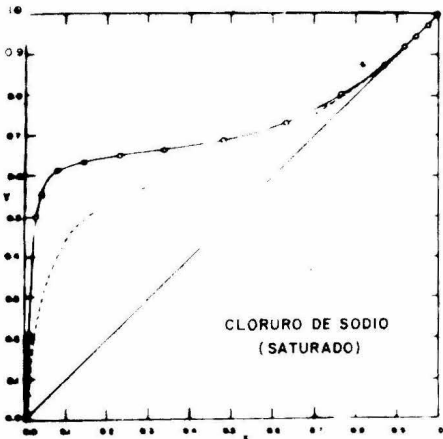


FIG. 18

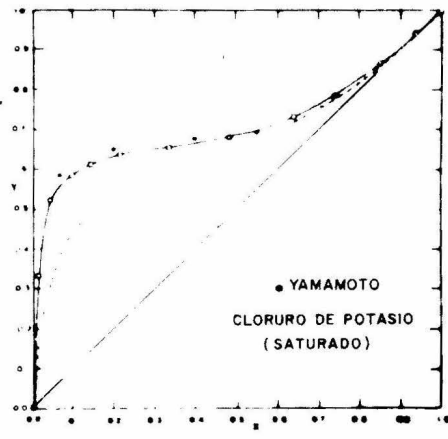


FIG. 19

CURVAS TÍPICAS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA AGUA-ETANOL CON EFECTO SALINO (PRESIÓN ATMOSFÉRICA)

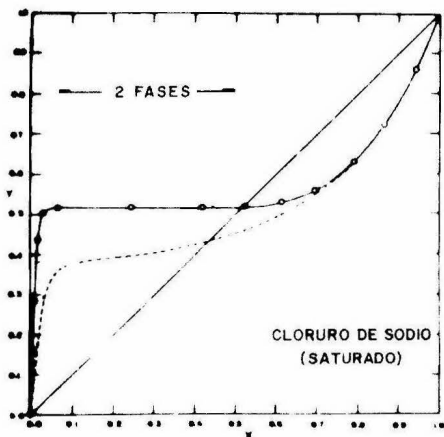


FIG 20

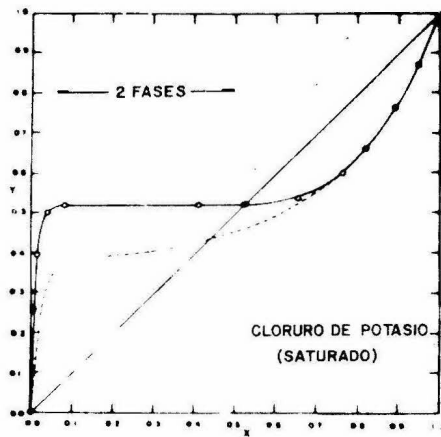


FIG 21

CURVAS TÍPICAS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA AGUA-n PROPANOL CON EFECTO SALINO (PRESION ATMOSFERICA)

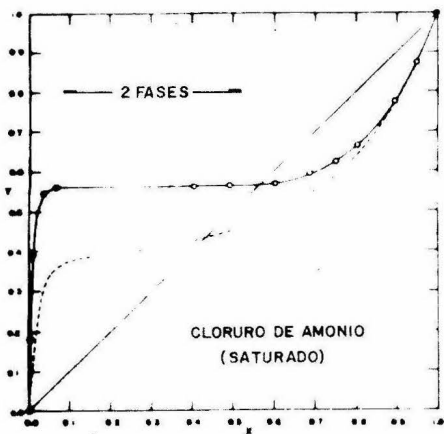


FIG 22

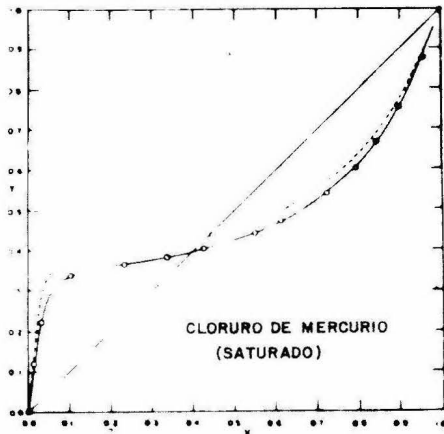


FIG 23

DATOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA AGUA-n PROPANOL CON CLORURO DE AMONIO (PRESION ATMOSFERICA)

DATOS DE EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA AGUA-n PROPANOL CON CLORURO DE MERCURIO (PRESION ATMOSFERICA)

sales si causan un cambio azeotrópico marcado en el sistema agua-n-propanol- debido a la alta solubilidad de la sal en la composición azeotrópica más rica en agua. El cloruro de mercurio (figura 23) de la pag. 47 , siendo bastante soluble en las regiones azeotrópicas de ambos sistemas, causa un importante cambio en dirección contraria ocasionado por su efecto de salar adentro.

La mayoría de las sales que causaron salamientos afuera de los alcoholes eran mucho más solubles en agua que en el alcohol. Esto es explicable, ya que, a concentraciones salinas saturadas, el efecto salino es función de su solubilidad en el sistema, el mayor efecto salino es en las regiones ricas en agua, que tiende a disminuirse rápidamente a medida que la composición líquida avanza hacia la región rica en alcohol. La forma de la curva de solubilidad también explica el porqué de que las sales tales como el cloruro de mercurio, que son bastante solubles en ambos componentes, exhiben un efecto mucho más uniforme a través del rango de composición binaria. Al examinar los datos también se demuestra que la elevación y disminución del punto de ebullición causado por las sales es bastante pequeño, generalmente de un grado ó menos.

Experimentalmente, se consideraba que se llegaba a la saturación cuando un ligero exceso de sal sólido persistía sobre un período de tiempo. Todas las sales empleadas en la investigación se disolvían bastante rápidamente. Y aún más, el sistema se saturaba con sal bajo un contenido de vapor condensado nulo. El establecimiento de un contenido después de que primero se halla alcanzado la saturación asegura su obtención removiendo algo de líquido libre de sal de la solución en forma de vapor para crear este contenido.

Debido a la técnica utilizada para determinar el balance de materiales con el fin de determinar la composición del líquido en el equilibrio se evitó el uso de sales que se conocen como poseedoras de formas hidratadas a las temperaturas y presiones involucradas. (el ligero exceso de sal sólida presente para asegurar la saturación, al ser hidratado, alteraría la composición líquida).

En algunos casos el efecto de salar afuera era de tal magnitud que causaba la reducción de la solubilidad mutua hasta el punto de formar dos fases líquidas como se ilustra en las figuras 21 y 22 de la pag. 47 . Este efecto se vuelve más probable a medida que la serie de alcohol es aumentada y la solubilidad mutua del agua-alcohol disminuida.

Una ventaja del análisis de la composición líquida en equilibrio por balance de materiales ocurre en sistemas en los cuales la sal causa formación de una región con dos fases líquida . Ya que la carga binaria es analizada antes de que la sal sea añadida, este método permite el cálculo de la composición líquida global a régimen permanente, una cantidad sumamente difícil de medir de otro modo. En la región de dos fases líquidas, la regla de las fases indica que existe cero grados de libertad, hecho que se confirma por medio de la pendiente horizontal de la curva de equilibrio. En esata región las composiciones del vapor y de las dos fases líquidas son fijas y solamente las cantidades relativas de las dos fases líquidas pueden ser varias.

1.2.6. Modificaciones posteriores

a) Si el destilador se usara unicamente para sistemas en los cu

les todos utilizaran una muestra de condensado de un mismo tamaño, podría ser eliminada la necesidad de estar moviendo la llave para mantener una retención constante, al hacer uso de una cámara de condensado de tino sobre flujo de ese tamaño.

b) Puede ser mejorado el ajuste fino de la postura de la llave, por medio de un ligero ensanchamiento angular de los dos extremos del más importante paso en el diámetro interior del rotor de la llave.

c) Un segundo método para operar al destilador, un tanto similar al método de Smith y Bonner, se sugiere por sí mismo. Se operaría con cero de retención, como antes, hasta que se alcanzara la saturación y el sobrecalentamiento, entonces se sacaría por completo la llave para construir una muestra de condensado del tamaño deseado, que sería extraído inmediatamente para su análisis.

El defecto en este método es el que a medida que se va formando el tamaño de condensado deseado, su composición está cambiando diferencialmente debido al cambio de composición en el matraz causado por esta formación de condensado.

Se requeriría de un tratamiento matemático para poder tratar a este proceso diferencial. Sin embargo teniendo un matraz de volumen grande y para muestras muy pequeñas tales como las requeridas en análisis para la titulación, el cambio podría ser considerado despreciable y el análisis del condensado dejado sin corrección.

1.2.7. Correlación de los datos

Jaques -

y Furter (40) presentan una ecuación para el efecto salino en el equilibrio líquido-vapor, que correlaciona la temperatura y las concentraciones en la fase líquida de todos los tres componentes en equilibrio con la composición del vapor, para un sistema isobárico de un sistema binario al cual se le ha adicionado una sal hasta saturación. La ecuación tiene la siguiente forma

$$\frac{\Delta \mu^e}{Z} = C_1 + C_2 X + C_3 Z + C_4 X^2 + C_5 XZ + C_6 Z^2 \dots\dots\dots(1)$$

fue probado satisfactoriamente (40) con todos los datos de los doce sistemas de agua-etanol y sal obtenidos por Johnson y Furter (17) por medio del método experimental expuesto con anterioridad.

Esta ecuación resulta de sustraer de la ecuación de Loni y McDevit (36) en su forma con 10 constantes la ecuación de Redlich-Kister (3) escrita en una forma con cuatro constantes (del cual solamente dos constantes son independientes), conduciendo a la ecuación (1), arriba escrita que consta de seis constantes.

Loni y McDevit (36) citó una ecuación semi-empírica y general que correlaciona el coeficiente de actividad de un no electrolito, γ_i , con la concentración de la sal, C_s , y del no-electrolito, C_i , en la solución:

$$\log \gamma = \sum_{1,m}^{\infty} k_{1m} C_i^m C_s^1 \dots\dots\dots(2)$$

dá evidencias abundantes de mediciones de solubilidad, distribución y pre-

sión de vapor y que en soluciones diluidas los términos lineales son los -
 unicos importantes, de ahí que,

$$\log Y = k_i C_i + k_s C_s \dots\dots\dots (3)$$

en el caso de dos líquidos miscibles, tales como agua y etanol , la ecuación
 (3) no es válida para todo el rango de concentración y de ahí que se necesi-
 te utilizar la ecuación (2).

Por conveniencia se reemplaza C_i por X y C_s por Z en la ecuación -
 (2):

$$\log Y = \sum_{1,m}^{\infty} k_{1m} X^m Z^1 \dots\dots\dots (4)$$

expandiendo la ecuación (4) para $1 + m = 3$

$$\log Y = k_{00} + k_{01}X + k_{10}Z + k_{02}X^2 + k_{11}XZ + k_{20}Z^2 + k_{03}X^3 + \\ + k_{12}X^2Z + k_{21}XZ^2 + k_{30}Z^3 \dots\dots\dots (5)$$

Si la comparación del efecto salino se hace a la misma concentración de al -
 cohol con respecto al agua, el coeficiente de actividad del alcohol en la au
 sencia de sal, Y_0 , está dada por:

$$\log Y_0 = k_0 + k_{01}X + k_{02}X^2 + k_{03}X^3 \dots\dots\dots (6)$$

Sustrayendo la ecuación (6) de la (5) resulta:

$$\log \frac{Y}{Y_0} = Z (k_0 + k_{11}X + k_{20}Z + k_{12}X^2 + k_{21}XZ + k_{30}Z^2) \\ (7)$$

Tomando en cuenta que γ_0 se e controló a la misma temperatura que . -
 pero

$$\mu^E = RT \ln \gamma \dots\dots\dots(7)a$$

y

$$\mu_0^E = RT \ln \gamma_0 \dots\dots\dots(3)b$$

$$\frac{\Delta \mu^E}{Z} = C_1 + C_2 X + C_3 Z + C_4 X^2 + C_5 XZ + C_6 Z^2 \dots\dots\dots(9)$$

si $1 + m \leq 1$

$$\frac{\Delta \mu^E}{Z} = C_1 \dots\dots\dots(10)$$

La ecuación (10) es aplicable únicamente para soluciones diluidas tanto de -
 sal como de alcohol en agua, donde una pequeña elevación en el punto de ebu-
 llición resultaría en una corrección de temperatura necesaria.

Ahora se puede demostrar que la ecuación (9) contiene el mínimo nú-
 mero de constantes consistentes con los hechos conocidos. El agua con el al-
 cohol no forman soluciones regulares y por lo tanto por lo menos dos cons-
 tantes son necesarias para representar la variación del coeficiente de acti-
 vidad con la composición líquida en ausencia de sales. La ecuación de Redlich-
 Kister (9) da :

$$\log \gamma_0 = (1 - X)^2 \cdot (A + B (1 - 4X)) \dots\dots\dots(11)$$

$$\log \gamma_0 = A' + B'X + C'X^2 + D'X^3 \dots\dots\dots(12)$$

que puede ser comparada con la ecuación (6) . De ahí que en la expansión -
 de la ecuación (4) para producir la ecuación (5) $1 + m \leq 2$ sería una condi-

ción insuficiente y de hecho un intento para usar únicamente las primeras tres constantes (C_1 , C_2 y C_3) fracasó en dar un ajuste aceptable de los datos experimentales. En una solución infinitamente diluida de etanol en agua la ecuación (5) nos dá:

$$\log \gamma = k_0 + k_{10}Z + k_{20}Z^2 + k_{30}Z^3 \dots\dots\dots(13)$$

Puede considerarse a este polinomio como una representación favorable del efecto salino. Para poder calcular $\Delta\mu^E$ a valores correspondientes de X y T, se requiere de la variación del exceso del potencial químico del alcohol μ_o^E con X y T. Estos valores se obtienen de la siguiente relación:

$$\mu_o^E = (1 - X)^2 (A* + B* (1 - 4X) + C* (1 - 2X) (1 - 6X)) \dots\dots\dots(14)$$

donde

$$A* = -3103 - 9.321 T \ln T + 65.339T \dots\dots\dots(15)$$

$$B* = -3303 - 9.797 T \ln T + 61.630T \dots\dots\dots(16)$$

$$C* = -6661 - 13.49 T \ln T + 127.56T \dots\dots\dots(17)$$

2.0 USO DE SALES DISUELTAS EN DESTILACIÓN EXTRACTIVA

2.1 Definición de destilación extractiva

La destilación extractiva se refiere a aquellos procesos en donde se adiciona un solvente de alto punto de ebullición para alterar las volatilidades relativas de los componentes de una mezcla alimentada. La alteración de las volatilidades puede deberse a (1) similitud en las presiones de vapor de los componentes en la alimentación, ó (2) la presencia de un azeótropo. El solvente generalmente hierve a una temperatura mucho mayor que la de los componentes en la alimentación de tal manera que es imposible la formación de nuevos azeótropos. La ausencia de azeótropo más el hecho de que el solvente puede ser recuperado por simple destilación hace que la destilación extractiva sea un proceso mucho más simple y más ampliamente útil que la destilación azeotrópica.

En la figura 23 de la pag. 56 se muestra un diagrama de flujo típico para un proceso de destilación extractiva. La volatilidad relativa de uno de los componentes de un sistema binario con respecto a la del otro es incrementada por la adición de un solvente. Esto permite la separación de los dos componentes con menos etapas de lo que se requeriría en una destilación simple.

El solvente escogido debe ser menos volátil que cualquiera de los dos componentes y, con el fin de mantener una alta concentración de solvente a través de la mayor parte de la columna, debe de siempre ser introducido a la columna arriba de la etapa de alimentación. Casi siempre es introducido a unas cuantas etapas abajo de la superior, siendo el número actual determinado por la necesidad de reducir la concentración del solvente en el vapor ascendente a una cantidad despreciable antes de que el producto del domo sea -

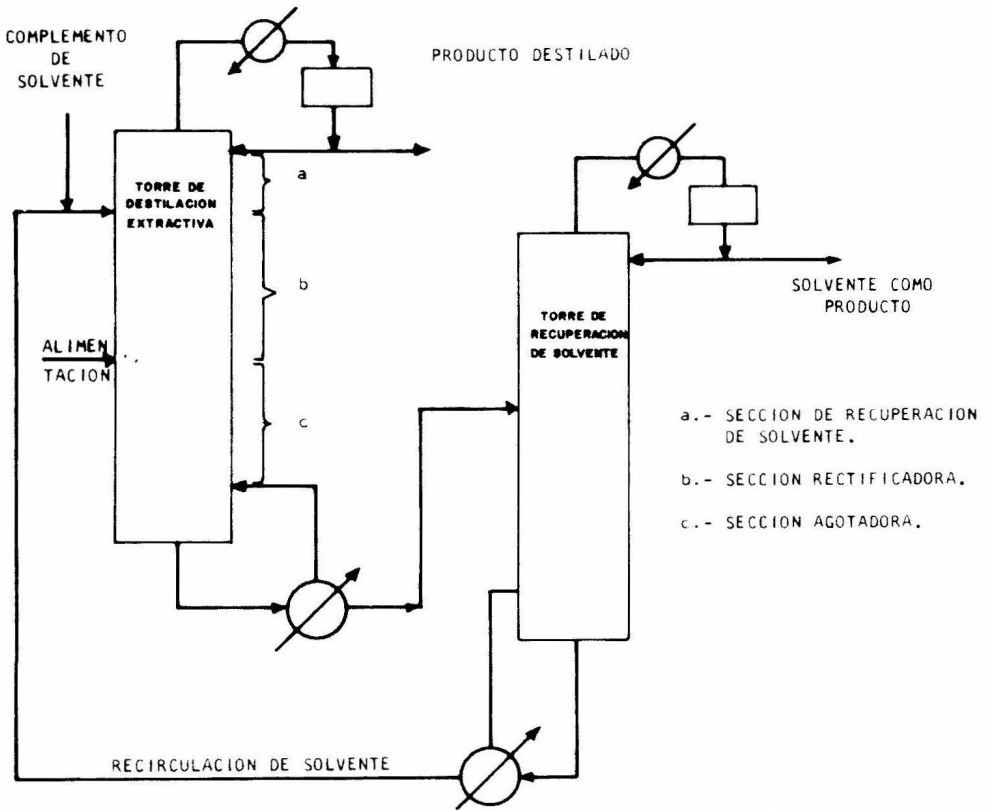


FIG. 23 DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO PARA UN PROCESO DE DESTILACION EXTRACTIVA UTILIZANDO UN AGENTE SEPARADOR LIQUIDO.

retirado.

La velocidad de derrame del solvente líquido de etano a etano es relativamente constante debido a su baja volatilidad. La concentración actual del solvente cambiará bruscamente en el punto de introducción de la alimentación fresca si es utilizada una alimentación líquida. Algunas veces es utilizada una alimentación en fase vapor para evitar la dilución del solvente descendiente.

El reflujo en la parte superior de la columna de destilación extractiva también tiene de diluir el solvente al aumentar la cantidad de material no solvente e el flujo del líquido. La ventaja inherente de velocidades de reflujo altas, debe ser balanceado en el caso de destilación extractiva contra el efecto sobre la concentración del solvente y los cambios de volatilidades relativas que puedan ocurrir.

Generalmente se desean concentraciones altas de solventes en los platos para maximizar la diferencia de volatilidades entre los componentes que se están separando. Sin embargo, las relaciones de solubilidad del sistema deben de conocerse y tener cuidado con ellas para asegurar que la concentración del solvente se mantenga en el rango miscible. Otra limitación sobre la cantidad de solvente utilizado es la necesidad de mantener los requerimientos de calor sensible a un nivel razonable en el ciclo del solvente. El perfil de concentración de solvente en la columna es controlada por medio de la manipulación de las velocidades y entalpías de las corrientes de solvente, alimentación fresca, y reflujo.

2.2. Ventajas en el uso de sales disueltas

La habilidad de una sal, cuando está disuelta en un solvente mixto que consiste de dos ó más componentes, de afectar las volatilidades de estos componentes, suriere la posibilidad de una operación unitaria para su operación basado en este efecto.

¿ Porqué considerar el uso de sales disueltas en lugar de líquidos como agentes separadores en destilación extractiva ? Un estudio de la cantidad de bibliografía que habla al respecto nos puede indicar que relativamente se le ha dado poca atención al uso de sales disueltas para este propósito. Naturalmente , parte del problema radica en las ventajas fundamentales de un fluido sobre un sólido, relacionado a la facilidad de transporte sobre el sistema, al grado de solubilidad en los componentes de la alimentación, y a la velocidad de disolución.

A pesar de que es posible encontrar un sólido disuelto que produzca el efecto extractivo deseado en cierto sistema para el cual no se conoce ningún agente líquido efectivo, lo más probable es que se esté utilizando un agente líquido, en lugar del sólido (siendo efectivo y soluble) en el sistema dado. Sin embargo se tiende a ocultar ciertas ventajas que tienen los agentes sólidos sobre los líquidos, que le dan a los sólidos disueltos una mayor ventaja bajo ciertas circunstancias. Estas ventajas son las siguientes

(a) Debido a que la sal disuelta no es volátil, no aparecerá en el vapor. Como resultado de residir completamente en la fase líquida, va a fluir únicamente hacia abajo dentro de la columna, y abandonará la columna por complet en el producto de la base. De ahí que la corriente del producto del domo, asumiendo de que son llevadas a cabo sencillas precauciones contra arrastre, va a estar completamente libre del agente separador. Por lo tanto no existe la necesidad de otra columna ó alternadamente de una sección adi

cional en la columna colocada arriba del punto de alimentación del agente separador, como existe en el caso de agentes separadores líquidos, con el objeto de destilar al agente residual del producto del domo. Muchas veces, incidentalmente, las huellas residuales de los agentes separadores líquidos son muy difíciles de remover del producto del domo. Además, los requerimientos de energía para la operación serán menores, ya que el agente separador, siendo completamente no volátil, no se vaporiza ni siquiera parcialmente ni tampoco se condensa parcialmente durante su ciclo (como le sucede a un agente líquido).

(b) En general, se requiere de una cantidad considerablemente mayor de agente separador líquido que de un agente sólido disuelto. No deben competir las fuerzas de atracción ejercidas por moléculas del agente líquido con las de los iones de la sal disociada en su habilidad de crear complejos selectivos en la fase líquida. En destilación extractiva utilizando agentes separadores líquidos, la concentración del agente en la fase líquida normalmente debe de ser mínimo de 40 % para poder llegar a alcanzar una habilidad de separación efectiva (9). Muy frecuentemente es mayor, variando en muchos casos de 70-90 % (31). Agentes separadores con velocidades de flujo grandes requieren de un considerable aumento en el diámetro de la columna, substancialmente de mayor capacidad de reflujo y de recuperación, y cargas de energía mucho mayores a lo largo de todo el sistema. Recíprocamente se ha demostrado adecuadamente tanto en teoría como en práctica, que para ciertos sistemas, sales disueltas aún a concentraciones bastante bajas pueden tener efectos marcados en la volatilidad relativa.

La habilidad de una sal disuelta en una fase líquida compuesta originalmente de una mezcla de dos componentes volátiles, para exhibir propie

dades de asociación selectiva (solvatación) está relacionado a su grado relativo de solubilidad en cada uno de los componentes. Se ha observado que una fuerte selectividad por la sal disociada en su preferencia para formar asociación de complejos en la fase líquida con las moléculas de uno de los componentes volátiles sobre aquellas del otro, generalmente ocurre en sistemas en donde la sal es mucho más soluble en el primer componente que en el otro. Sin embargo para poder estar presente con concentración efectiva a través de la columna, la sal debe de contener grados substanciales de solubilidad en ambos componentes.

Una sal selectiva, en efecto, sala afuera al componente con el que tiene menos preferencia, aumentando su actividad en la región molecular-no-salina (y por lo tanto la más volátil) de la fase líquida, y de ahí incrementando su concentración en el vapor en equilibrio. El efecto en la composición del vapor en equilibrio es marcadamente fuerte, sin tener presente en la fase vapor alguna sal, siendo solamente este efecto resultado del efecto salino en la fase líquida.

Por ejemplo, en la rectificación del alcohol etílico de una solución acuosa, estudios de equilibrio líquido vapor, expuestos en el capítulo anterior, indican que el acetato de potasio (una sal más soluble en agua que en etanol) elimina el azeótropo salando afuera al etanol y con ello disminuyendo su volatilidad por una cantidad menor que aquella del agua. Por otro lado, cloruro de mercurio, una sal más soluble en etanol que en agua, se ha encontrado que exhibe el efecto opuesto : desvía al azeótropo hacia una composición más rica en agua, salando adentro al etanol (y ofreciendo todavía otra técnica más de efecto salino para la rectificación de una composición azeotrópica).

2.3. Técnicas de alimentación de la sal

El problema de traer en contacto al agente separador con el sistema de dos componentes volátiles bajo destilación fraccional es más complejo para un sólido que para un líquido.

El agente sólido, siendo completamente no volátil, puede residir únicamente en la fase líquida, y de ahí que solo puede fluir hacia abajo dentro de la torre de destilación. Para que pueda haber contacto con los componentes de la alimentación en todas las etapas de separación y especialmente a concentraciones altas del componente más volátil, la sal necesariamente necesitaría ser añadido en la fase líquida descendiente en ó cerca de la parte superior de la columna. Por esta razón, la sal normalmente es alimentada a la corriente de reflujo que entra a la columna. La recuperación de la sal de la corriente de producto de la base para propósitos de recirculación involucra una operación subsecuente de operación, en lugar de destilación como en el caso del agente separador líquido.

El agente separador puede ser una sola sal, una mezcla de dos ó más sales, ó una ó más sales disueltas ó en emulsión en un líquido que consista de uno ó más componentes seleccionados para ya sea disolver ó para habilitar las propiedades de separación ó para ambos. De ahí que la sal pueda ser alimentada al sistema bajo rectificación como una partícula sólida, en condición fundida, en solución, ó como una emulsión. Cada método para introducir sal tiene sus problemas en particular, y cada uno afecta al esquema del proceso en elaboración con respecto a la recuperación y recirculación del agente separador. Por ejemplo, el adicionar la sal en forma fundida posee la ventaja inherente de introducción de un fluido, además de la ventaja adicional de mante-

ner anhidras a las sales higroscópicas durante la alimentación, pero incluye problemas de precipitación salina en el aparato de alimentación. Con sales que son térmicamente estables, puede resultar en una descomposición de la sal debido a la alta temperatura global y de cualquier punto local caliente que resulte de un calentamiento desigual y a la descomposición progresiva ocurrida con la repetida recuperación y recirculación. El alimentar a la sal como una emulsión ó en solución en un solvente adicional nuevamente posee las ventajas inherentes de introducir un fluido, pero involucra el requerimiento adicional de recuperación y recirculación del solvente adicional al igual que el de la sal. El alimentar a la sal en una emulsión ó en solución en un solvente que consiste de uno ó más de los componentes de la alimentación también va a aumentar la carga de energía, el tamaño del equipo, y las velocidades de flujo en la recirculación dentro del sistema. Los problemas relacionados con la alimentación de la sal como sólido granular a la corriente de reflujo de reingreso, y obligándolo a disolverse rápidamente en el reflujo, serán descritos con detalle posteriormente.

La figura 24 de la pag. 63 muestra un esquema del proceso de una operación de destilación extractiva utilizando una sal disuelta ó una mezcla de sales como agentes separadores.

2.4. Concentración salina en la columna

Si la sal se alimenta a una velocidad constante a la corriente de reflujo de una columna de rectificación continua operando a estado permanente en la que es válida la suposición de sobreflujo molar constante, entonces la concentración salina molar en la fase líquida va a permanecer constante a través de toda la sección de rectificación y nuevamente a lo largo de

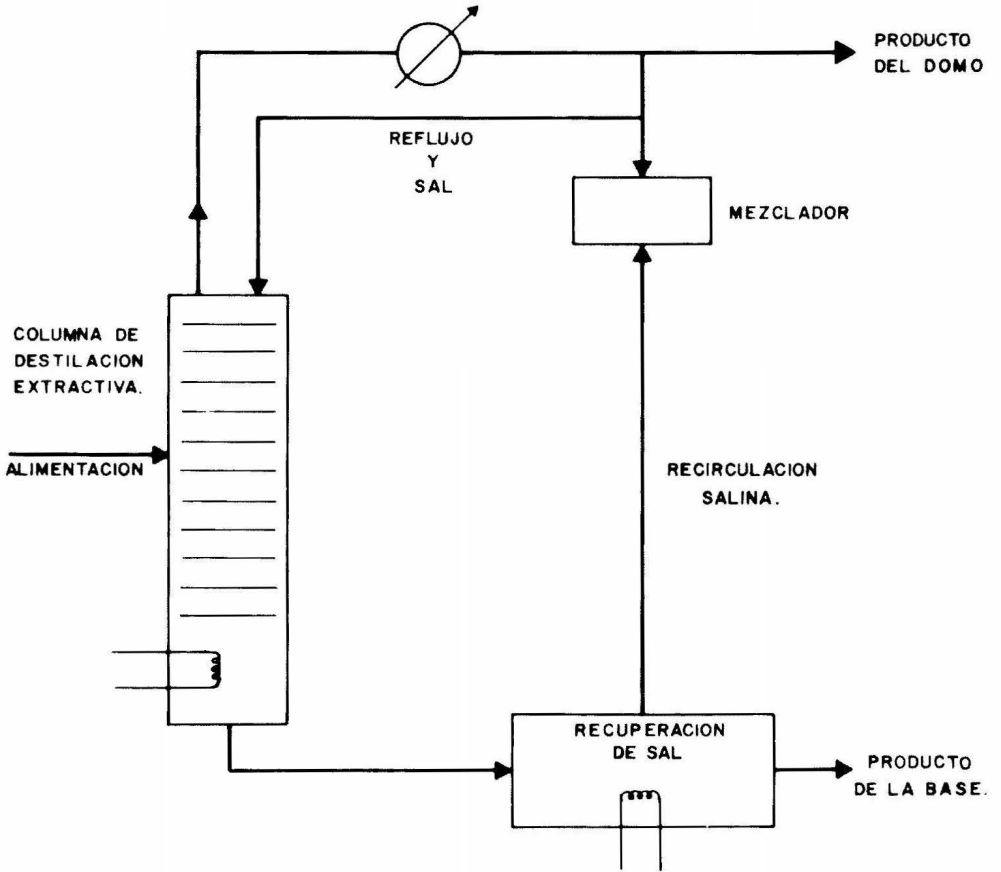


FIG.24 DIAGRAMA DE FLUJO DE UNA OPERACION DE DESTILACION EXTRACTIVA UTILIZANDO UNA SAL DISUELTA O MEZCLA DE SALES COMO AGENTE SEPARADOR.

toda la sección de destilación de la columna a pesar de que ocurran cambios progresivos en las concentraciones de los dos componentes volátiles a medida que desciende la columna. En otras palabras, la fracción molar salina en la fase líquida permanecerá constante de plato a plato dentro de la sección de rectificación, puede cambiar a un nuevo valor en el punto de alimentación (dependiendo este valor de la fase en la que se encuentre la alimentación), y nuevamente permanecerá constante de plato a plato dentro de la sección de agotamiento.

Idealmente la corriente de alimentación entraría a la columna como vapor saturado, en cuyo caso no habría incremento en la velocidad de flujo del líquido interno dentro de la columna en el punto de alimentación (lo cual de lo contrario resultaría en una disminución de la concentración salina en el punto de alimentación y por lo tanto en el efecto salino para la sección de agotamiento).

La suposición de sobreflujo molar constante en destilación extractiva en las columnas cuando se utilizan agentes separadores líquidos, se ha encontrado aplicable con variación de grados de validez dependiendo del sistema involucrado y de la concentración del agente separador utilizado. En sistemas donde totalmente no es válido, generalmente puede asumirse como una primera aproximación.

En resumen se puede decir que la concentración salina en la fase líquida permanece más ó menos constante de plato a plato dentro de la sección de la columna, ya sea de rectificación ó de agotamiento, pero su solubilidad en la fase líquida normalmente aumenta y de ahí que la relación de su concentración a la de saturación disminuye a medida que se desciende la sec

ción de columna.

Ocurre una excepción cuando la sal es alimentada a una velocidad mayor que aquella que corresponde a la saturación en el punto de alimentación de la sal, con el fin de alcanzar un mayor efecto salino sobre los platos localizados debajo del punto en la columna donde lo último de la sal sólida en exceso desaparece en la solución. La sal sólida en exceso va a ser llevada hacia abajo de la columna por la fase líquida en forma de emulsión hasta el punto donde las condiciones de saturación son encontradas. Para este tipo de columna, la rectificación estaría sujeta a una curva de equilibrio de saturación arriba de este punto y a una curva de equilibrio calculada para la concentración salina en particular que existe en solución debajo de este punto.

2.5. Problemas relacionados con la alimentación de la sal

Alimentar y disolver una sal a una velocidad continua dentro de una corriente de reflujo en una columna de destilación posee muchos problemas. Entre ellos se encuentran los siguientes:

- 1.- Para ser efectivo como agente separador, la sal normalmente va a ser altamente soluble en el componente menos volátil y mucho menos soluble en el componente más volátil. De ahí que la solubilidad de la sal en el reflujo va a ser baja.
- 2.- Para mantener una operación de estado permanente, la sal sólida debe ser introducida a una velocidad constante.

- 3.- Debe prevenirse una pérdida de vapor del reflujo hirviente a través del mecanismo de la alimentación de la sal.
- 4.- El vapor que proviene del reflujo en ebullición, no se le debe permitir entrar y condensar en el recipiente salino y en el mecanismo de alimentación, donde podría ocasionar obstáculos.
- 5.- El reflujo debe mantenerse cerca ó en el punto de ebullición durante la operación de disolución para poder alcanzar la más alta solubilidad posible de la sal, y para prevenir precipitación de la sal ya disuelta en la línea de reflujo.
- 6.- Si se llegara a utilizar una sal higroscópica, deberá de estar pursta fuera de contacto con la atmósfera antes de su inyección dentro del reflujo.
- 7.- Para alcanzar efecto completo en las etapas superiores, la disolución de la sal en el reflujo debe ser completa antes de introducirse en la columna. También se requiere de que esto se alcance si aumentar irregularmente el volumen de la línea de reflujo y disminuyendo como consecuencia la velocidad para el acercamiento al estado permanente en la columna. De ahí que el aparato para la disolución de la sal deberá ser lo más uniforme posible, y proporcionadamente deberá alcanzar la disolución rápida de la sal en el reflujo.

2.6. Otros efectos

Ya que tanto la volatilidad relativa como la viscosidad de la fase líquida son incrementados por la adición de la sal, se esperaría que la eficiencia del plato disminuiría ligeramente. Ciertos investigadores han observado ya sea una ligera disminución ó ningún cambio apreciable en las eficiencias del plato como resultado de la adición de la sal ; el efecto no sería grande, ya que normalmente están involucradas concentraciones salinas relativamente pequeñas en comparación con aquellos requeridos de agentes separadores líquidos para destilación extractiva.

En ciertos sistemas, algunas sales pueden causar formación de espuma en la columna, particularmente en el tubo de descenso. En un caso donde fue reportada la espuma (41), fue suprimido con éxito por medio de la adición de una pequeña cantidad de un agente antiespumante junto con la sal.

El hecho de llevar a cabo la destilación extractiva por medio del efecto salino ha sido criticado incorrectamente por la posibilidad de que ocurra una precipitación de sal sólida de la solución, con acompañamientos de obstáculos y obturaciones en los platos de la columna. Lo anterior es difícil que ocurra, ya que la solubilidad de la sal en la fase líquida normalmente aumenta a medida que se desciende en la columna.

Esto último también puede explicarse de la siguiente forma: Para que una sal aume te la volatilidad relativa de un sistema, deberá ser más soluble en el componente menos volátil que en el más volátil. La concentración del componente menos volátil está en un mínimo en la corriente de reflujo de reentrada, y progresivamente aumenta a medida que desciende dentro de la co

lumna, por lo que la concentración de la sal contenida en la fase líquida se convierte proporcionalmente en una fracción cada vez más pequeña a aquella correspondiente a la saturación en cualquier punto dado, a medida que fluye hacia abajo en la columna, y consecuentemente tendrá la tendencia a conservarse fuertemente en la solución.

Además la velocidad de flujo del líquido dentro de la sección de agotamiento va a ser mayor que en la sección de rectificación si la alimentación es líquida ó una mezcla de líquido y vapor, igual si es vapor saturado y menor solamente si se trata de un vapor sobrecalentado, y es de esperarse únicamente en este último caso, siendo éste muy peculiar, que pueda ocurrir una precipitación de la sal en el punto de la alimentación, aún teóricamente en una columna correctamente aislada contra pérdidas de calor.

2.7 Estudio de una planta piloto a escala de un proceso de destilación extractiva utilizando una sal disuelta como agente separador

Un proceso de destilación extractiva, utilizando una sal disuelta en lugar de un solvente líquido como agente separador, fue estudiado en una planta piloto a escala. El sistema etanol acuoso fue fraccionado en una columna de 12 platos estando presente el acetato de potasio en la fase líquida. Esta planta piloto fue construida por Cook y Furter dando muy buenos resultados, ya que aún relativamente pequeñas cantidades de sal eliminadas al azótropo. Se obtuvo directamente del domo de la columna un producto totalmente libre del agente separador.

2.7.1. Datos de equilibrio

Datos de equilibrio líquido-vapor a presión atmosférica para el sistema agua-etanol saturado con acetato de potasio utilizado en el estudio de esta planta piloto, y los datos de solubilidad para acetato de potasio en soluciones en ebullición con etanol acuoso, fueron medidos por Meranda y Furter (42). De estos datos fueron calculados los valores del parámetro del efecto salino empleando la ecuación propuesta por Johnson y Furter (17). Las curvas de equilibrio para cada una de las tres concentraciones salinas constantes usadas en este estudio fueron entonces establecidas por medio de esta ecuación. Estas son demostradas en la figura 25 de la pag. 70, donde los efectos importantes de aún relativamente pequeñas concentraciones de acetato de potasio en el etanol acuoso, nos demuestran claramente las relaciones de equilibrio.

2.7.2. Equipo y Procedimiento

Fue utilizada una columna de destilación fraccional de 12 platos e de casquete de burbujeo y de 4 in. de diámetro, con un espaciamiento entre platos de $4 \frac{1}{4}$ de in. Cada plato tiene un casquete de burbujeo único de cerámica, de $2 \frac{1}{4}$ de in. y una altura vertedora de $\frac{3}{4}$ de in. La columna está revestida de madera excepto un plato que es utilizado para observar el meclado y la turbulencia. En cada plato se puede muestrear tanto el vapor que entra del plato de abajo como el líquido que está en el plato. A lo largo del aparato se encuentran localizadas termomeres para medir la temperatura en diferentes puntos. La columna está equinada con un manómetro colocado debajo del último plato inferior para medir la caída de presión (y de ahí la velocidad del vapor) a través de la columna y para detectar cualquier comienzo de falla de las condiciones de flujo.

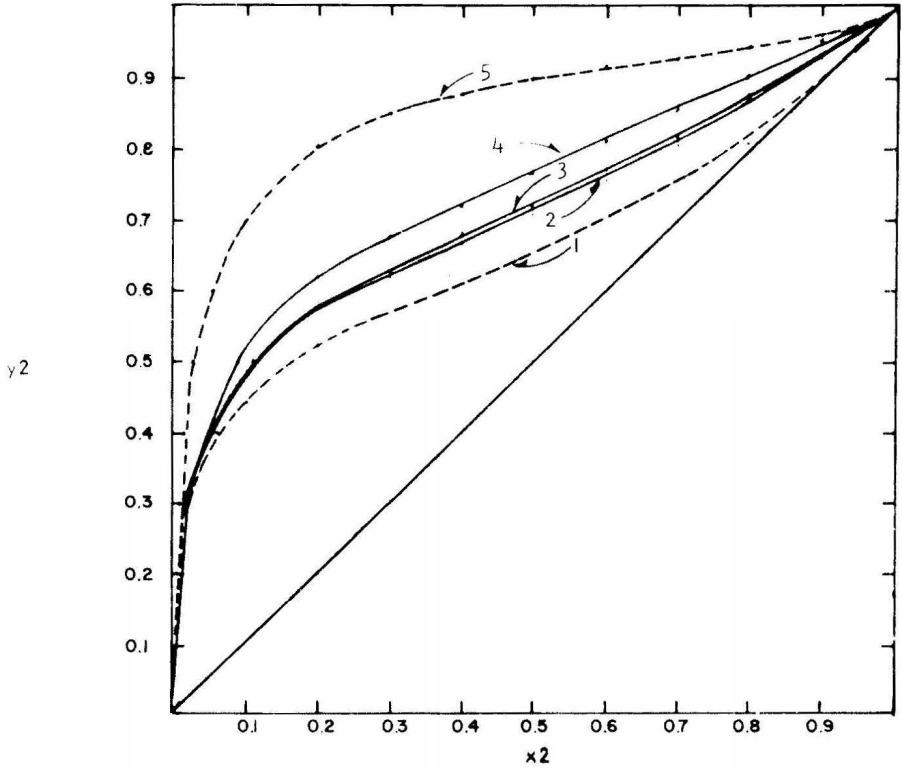


FIG. 25 DATOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO VAPOR A PRESION ATMOSFERICA PARA EL SISTEMA AGUA—ETANOL ACETATO DE POTASIO . CURVA N^o 1 AGUA—ETANOL CURVA N^o 5 AGUA ETANOL SATURADO CON ACETATO DE POTASIO . CURVAS N^o 2,3,4 AGUA—ETANOL CONTENIENDO 5.9,7.0,Y 12.5 % MOL DE ACETATO DE POTASIO RESPECTIVAMENTE.

La alimentación de vapor es generada externamente por medio de un rehervidor de 10 galones, forrado de vidrio, al cual la alimentación de agua etanol es cargada antes de comenzar. El producto de vapor del domo es condensado, y después dividido en reflujo y corriente de producto del domo por medio de un separador de reflujo cíclico. La corriente de reflujo retorna a la parte superior de la columna a través de una trama de vapor, un calentador de reflujo y un aparato para la alimentación de la sal.

En este estudio no hubo ninguna importancia particular en relación al tipo de columna utilizada, la geometría de los platos, la carga de vapor, ó condiciones térmicas empleadas en la alimentación. Estos se determinaron únicamente por su disponibilidad.

Se alcanza en el aparato una operación continua, de régimen permanente, habiendo sido diseñado originalmente para ser una operación batch, regresando continuamente la corriente completa de producto del domo al rehervidor. Por medio de este método se alcanza rápidamente una aproximación rápida al régimen permanente, y se evita el requerimiento de una gran cantidad de alimentación; de ahí que la columna de 12 platos funcione como la sección de rectificación de una columna de destilación fraccional continua, enriqueciendo la alimentación pero no destilando el líquido residual. El único aspecto transitorio de la operación es que la sal no fue removida continuamente del rehervidor, sino que más bien le fue permitido acumularse. En una verdadera operación continua, la sal sería removida de la corriente producto de la base a una velocidad igual a la velocidad de alimentación en el reflujo. En este aparato, la operación es transitoria hasta que la concentración salina en el rehervidor alcanza la saturación. En este punto, se encuentran los criterios termodinámicos para la aproximación de un régimen permanente, y

continúa existiendo hasta que la formación de sales sólidas en el rehervidor alcanza un punto en el que el aspecto mecánico de ebullición es afectado. Tomando en cuenta que el volumen de líquido en el rehervidor es suficientemente grande, y la velocidad de alimentación de la sal lo suficientemente pequeña, existe un período suficiente de tiempo para alcanzar el régimen permanente. Tanto estudios matemáticos como experimentales indican que en realidad si se alcanzó en este estudio una operación a régimen permanente con la sal.

El estudio estuvo bajo condiciones de presión atmosférica. El diagrama de flujo del aparato se muestra en la figura 26 de la pag. 73.

2.7.3. Descripción del aparato para la alimentación de la sal

Fueron consideradas varias técnicas para la alimentación y disolución de la sal en el reflujo, y varios de éstos fueron probados y negados antes de llegar al método aquí reportado. Alimentar a la sal como una solución acuosa concentrada tendería a oponerse al propósito de esta operación: la concentración de etanol de una solución acuosa. Alimentar a la sal como una solución saturada en etanol también sería no satisfactorio debido a la relativamente baja solubilidad del acetato de potasio en etanol resultando en un requerimiento de un gran reflujo de etanol.

Se decidió que la sal debería ser introducida al reflujo como un sólido, más que en una solución con uno u otro de los componentes de la alimentación.

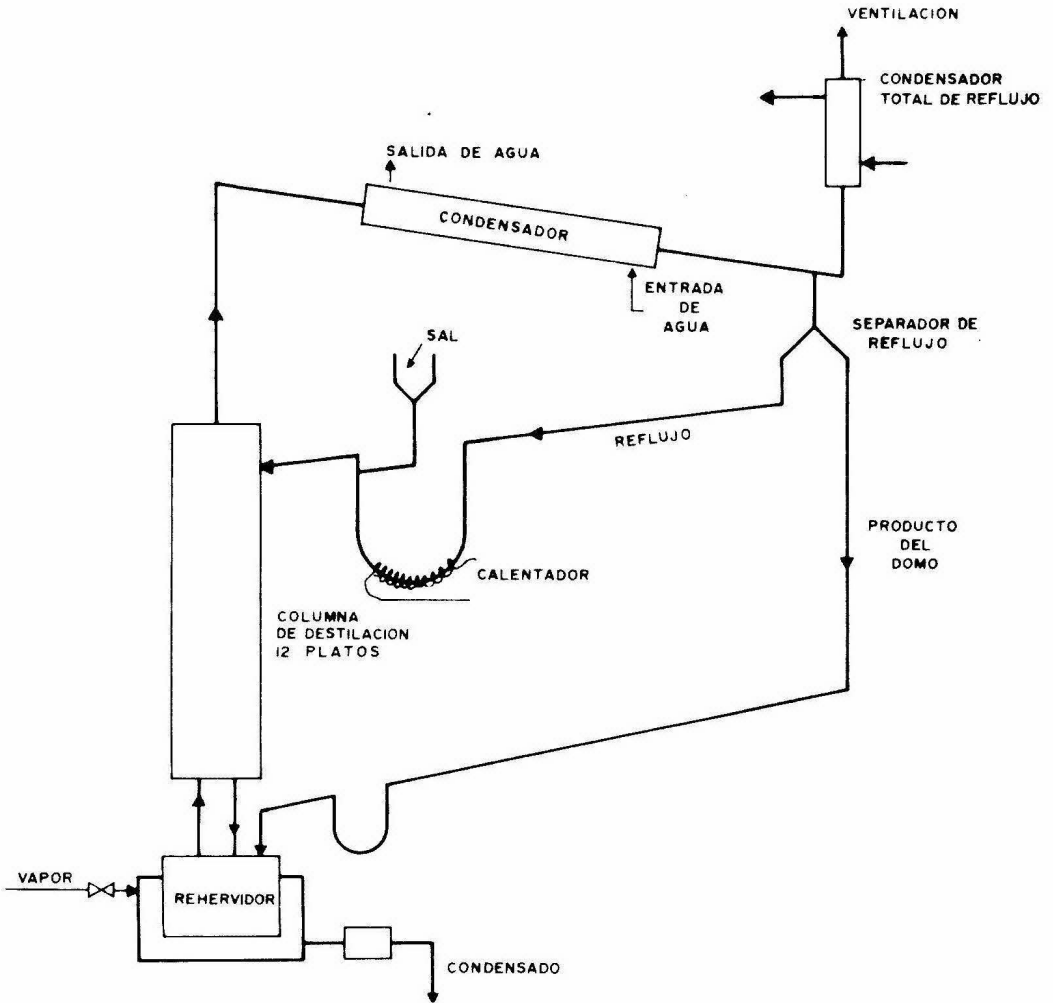


FIG. 26 DIAGRAMA DE FLUJO PARA UNA OPERACION A REGIMEN PERMANENTE.

Un método que se probó fue el de agregar la sal en forma líquida, técnica que posee la ventaja inherente de introducción de un líquido, más la ventaja de mantener a la sal anhidra en caso de que ésta sea higroscópica, durante la alimentación.

Fue empleado aire comprimido a una velocidad medida para colocar al acetato de potasio de un tanque de almacenamiento a la línea de reflujo. El método fue abandonado después de efectuar varias variaciones, debidos a problemas de precipitación y descomposición de la sal surgidos por calentamientos desiguales. Este método funcionaría mejor para una sal más estable térmicamente y de un punto de fusión menor que el del acetato de potasio.

Fueron probadas varias técnicas mecánicas para la alimentación de la sal como sólido granulado. Los problemas de introducir el sólido a velocidad constante, de obtener una disolución rápida y completa de la sal en el reflujo, de prevenir la pérdida de vapor a través del aparato de alimentación de la sal, y el mantener el reflujo en este aparato a un volumen lo más bajo posible, son terribles si no algo peor.

El aparato finalmente expuesto y desarrollado se muestra en la figura 27 de la pag. 75 .

La sal es inyectada dentro de la corriente de reflujo del lado de la columna donde está la trampa de vapor con el tubo en U. Se alcanza la disolución rápida de la sal creando un lecho fluido de sal y líquido del reflujo en una cámara disolvedora vertical.

Una tolva con sección transversal cuadrada y con paredes inferiores inclinadas es la que contiene a la sal. El ángulo de reposo del acetato-

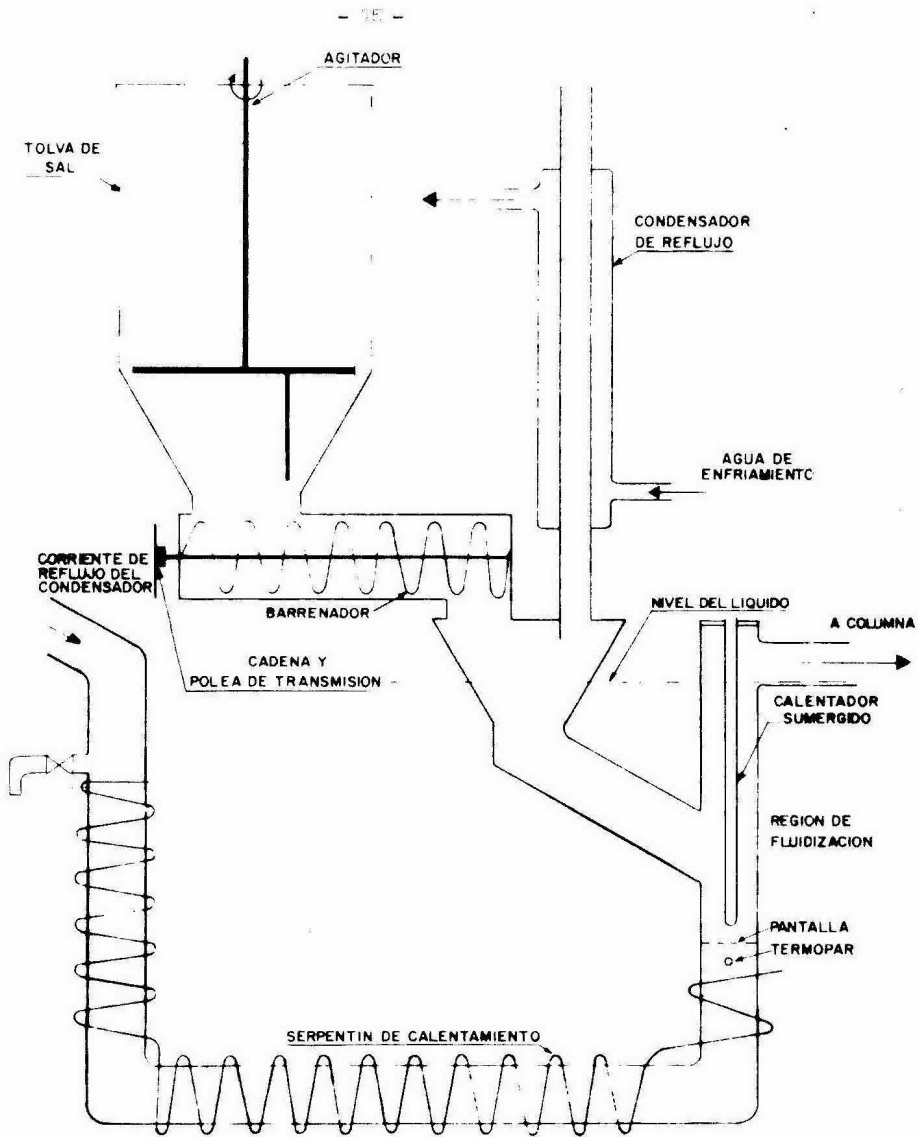


FIG 27 DIAGRAMA DEL APARATO PARA LA ALIMENTACION DE SAL.

de potasio se encontró que era muy alto. Por esta razón la tolva está equipada con un agitador de paletas que opera intermitentemente para depositar la sal en la base de la tolva y prevenir y evitar que se puentee.

Fue diseñado un tornillo de expulsión de alimentación positiva, para producir un flujo de sal continuo, que arroja la sal dentro de un embudo cónico cerrado. El tornillo es manejado por un motor a través de una velocidad de impulsión variable. El tornillo de expulsión introduce la sal, y también restringe efectivamente el regreso de la corriente de vapor dentro de la tolva salina produciendo un sello positivo tal que la velocidad de absorción de la sal por vapor es menor que la velocidad de expulsión de la sal a lo largo del tornillo. El embudo está colocado con un condensador de reflujo total, abierto a la atmósfera, para condensar el reflujo de vapor y para evitar agitación. La elevación del embudo es tal que está casi lleno a la mitad de reflujo líquido. La sal se asienta a través del líquido y por una sección en Y se introduce a la corriente de reflujo que fluye hacia arriba en el extremo inferior de la corriente descendiente de la sección del tubo en forma de U de la trampa de vapor que sirve como una cámara para disolver.

Una pantalla de malla 14 localizada justamente debajo del punto de inyección de la sal, evita que la sal se regrese a la línea de reflujo. El líquido del reflujo fluidiza las partículas de sal, y se obtiene una rápida disolución. Un calentador de inmersión es localizado en la cámara de disolución para compensar las pérdidas de calor en la operación de disolución, y además permitiendo que el reflujo se regrese a la columna a una temperatura cercana a la de su punto de ebullición.

2.7.4. Espumación inducida por la sal en la columna

Se encontró que el acetato de potasio producía una considerable espumación dentro de la columna, especialmente en la parte descendiente. Se probaron varios agentes espumantes en distintas concentraciones. Un agente adecuado debe ser soluble o suspendible en el sistema, no volátil, activo en cantidades mínimas y pequeñas, y no debe de afectar a las relaciones de equilibrio líquido-vapor del sistema adversamente.

Una emulsión AF de antiespumante Dow Corning con una concentración de 10 ppm (basado en el volumen total del líquido en el sistema) alimentada en la corriente de reflujó se encontró que llenaba todos estos requerimientos, eliminando el espumeo a un nivel estándar a aquel del sistema agua etanol sin sal.

2.7.5. Técnicas de muestreo

Cuando se alcanza una operación a régimen permanente, se retirarán simultáneamente 10 ml. de muestras de cada plato, y del producto del domo. Las muestras de vapor son retiradas dentro de una trampa de muestreo equipada con tubos del condensador final de desbordamiento y agua helada en suspensión sumergida. Al retirarse las muestras se obtura inmediatamente para evitar pérdida de vapor de la columna.

2.7.5. Técnicas analíticas

Se pesó cada muestra líquida, y después se separaron dentro de fracciones de agua-etanol y sal por destilación total cuantitativa. El análisis de agua-etanol fue por gravedad específica. La fracción seca fue redisoluelta en agua destilada y determinada por titulación conductimétrica con HCl. Las muestras de fase vapor, conteniendo unicamente etanol y agua, fueron analizadas por determinaciones de gravedad específica.

La prueba de mancha del ión nitrato (5), sensitivo a un límite de concentración de una parte en 16,000 y a un límite de identificación de 3×10^{-5} g.k, fue empleado para detectar y guardar contra un infiltramiento de sal en el naso de la destilación total cuantitativa. Esta misma prueba fue utilizada para probar el infiltramiento de sal en el producto del domo de la columna.

Las técnicas analíticas fueron checadas contra pérdida de material por medio de balances de masa.

2.7.6. Resultados

Los datos reportados en las tablas 1-9* son tomados de uno u otro de los dos valores fijos de la relación de reflujo : 2.0 , y reflujo total. Estas tablas listan las composiciones de líquido y vapor medidas en platos individuales para cada corrida. Para cada una de las dos relaciones de reflujo fijas, fueron analizadas varias corridas tanto con sal a varias concentraciones constantes, como sin sal para propósitos de comparación.

* Las tablas del 1-9 se encuentran en el "National Depository of Unpublished Data, National Sciences Library. National Research Council, Ottawa 2, Ontario. Si se requiere de copias se pueden -

Los datos contenidos en las tablas 1-5 son todas tomadas de una relación de reflujo fija de 2.0 . Las tablas 1 y 2 muestran una lista de da - tos para dos corridas utilizando el sistema agua - etanol sin adición de sal . Las tablas 3 y 4 muestran una lista de datos para concentraciones de acetato de potasio en la fase líquida de 5.9 y 7.0 % en mole respectivamente.

La tabla 5 muestra una lista de datos para una concentración de acetato de potasio de 12.5 % en mol, el cual está ligeramente en exceso de saturación en el reflujo. Las tablas 6 y 7 muestran una lista de datos para dos corridas utilizando el sistema agua-etanol sin adición de sal. Las tablas 8 y 9 muestran una lista de datos para concentraciones de acetato de potasio de 7.6 y 7.2 % en mol respectivamente. Los datos de las siguientes cuatro tablas permite que se realice una comparación de efecto salino a dos composiciones de alimentación marcadamente diferentes.

Los datos de composición líquida de plato a plato exhibieron un considerable ensarcimiento debido a las dificultades inherentes a la hora de retirar las muestras de líquido hirviendo conteniendo la sal disuelta. Por esta razón no fueron intentadas las estimaciones comparativas de eficiencia de platos con y sin sal. Sin embargo tales inexactitudes no estuvieron presentes en la medición de composiciones en la fase vapor, incluyendo las composiciones de la corriente de alimentación y la corriente del producto del domo.

Por esta razón en lugar de incluir datos individuales de platos, se presenta un resumen de los resultados. La tabla XI contiene los resultados de la realización global de la columna extraída de cada una de las corridas reportadas en las tablas 1-9, y de ahí que reporta los datos importantes que contienen los principales encuentros de este estudio.

* (continuación de la pag. anterior)
solicitar por medio de las letras N.R.C.

Los números de las corridas enlistados en la tabla XI corresponden cada uno a las tablas del número 1-9.

TABLA XI

Corrida #	Composición de la alimentación (alimentación de vapor al plato de la base), fracción mol de etanol	Relación de reflujo R	Concentración salina N_3	Composición del producto del domo fracción mol de etanol.
1	0.526	2.0	0	0.323
2	0.397	2.0	0	0.317
3	0.110	2.0	0.059	0.972
4	0.223	2.0	0.070	0.976
5	0.336	2.0	0.125	0.976
6	0.021	∞	0	0.332
7	0.590	∞	0	0.363
8	0.013	∞	0.076	0.935
9	0.639	∞	0.072	1.000

La examinación de los datos de concentración salina medidas de plato a plato y contenidas en las tablas del 1-9 nos indican que la concentración de la sal en la fase líquida tendía a mantenerse marcadamente constante a lo largo de la columna, y de ahí dándole validez a la suposición de desbordamiento molar constante como primera aproximación para este sistema en particular dentro de los límites de exactitud de las técnicas analíticas y experimentales utilizadas.

2.7.7. Comentarios de los resultados

Las corridas 1-5 (ver tabla XI) fueron todas a una relación de reflujo fija de 2.0 . De todas éstas, las corridas en las cuales se les alimentó la sal (corridas 3,4, y 5) rompieron con éxito el azeótropo agua - etanol (lo cual ocurre a una fracción mol de 0.337 de etanol). a pesar del hecho de que en cada caso la composición de la alimentación a la columna era menos rica en etanol que para cualquiera de las corridas de control en la que no se utilizó la sal (corridas 1 y 2). En ninguna de las corridas de control ni siquiera se aproximó la composición del producto del domo del plato 12 de la columna al valor límite de azeotropía.

La composición es todavía más impresionante con las corridas 6-9, - todas a una relación de reflujo fija de infinito (reflujo total). La corrida 6 (sin sal) y la corrida 3 (con sal) tienen composiciones de alimentación a - proximadamente parecidas y también lo tienen la corrida 7 (sin sal) con la corrida 9 (con sal). Son evidentes los efectos grandes de aún concentraciones moderadas de sal en la composición de la corriente de producto en el domo.

En ninguno de estos experimentos se detectaron trazas de infiltramiento salino en el producto del domo.

2.3. Recuperación de fenol de una solución acuosa por medio de destilación extractiva con cloruro de sodio.

Existen soluciones acuosas comprendidas en un rango desde trazas hasta concentraciones saturadas de fenol en la recuperación y reprocesamiento de a quitrán y licores amoniacales e operaciones de manufactura de gas y hornos de coque, refinación de solventes de aceites lubricantes, separación de hidrocarburos de punto e ebullición cercano por medio de destilación azeotrópica, manufactura de fenol sintético y otras operaciones industriales.

La separación económica del fenol de esas mezclas acuosas por medio de métodos normales de destilación es impedido debido a relaciones adversas en el equilibrio líquido-vapor en el rango comercial usual de temperaturas y presiones de operación. Se impone un obstáculo más que es la presencia de un azeótropo desventajosamente bajo en concentración de fenol, el cual normalmente no nos conduce a un enriquecimiento posterior adecuado del agua por simple separación de la fase líquida. Entonces un recurso para llevar a cabo la separación de estas mezclas sería por medio de extracción líquido-líquido. A pesar de que esto no elimina la necesidad de operaciones de destilación, éstos pueden ser conducidos a la separación del solvente y el fenol bajo condiciones un tanto más favorables que la separación de fenol y agua. Desgraciadamente, una separación completa de fenol por medio de extracción es similarmente difícil debido a la solubilidad mutua de agua y fenol que resulta ser relativamente alta.

Debido a la alta toxicidad del fenol y a su acción dañina en plantas de aguas de desperdicio, aún en concentraciones medidas en partes por millón, el rechazo de soluciones conteniendo únicamente trazas de fenol presenta un problema difícil de solucionar con respecto a la colocación de desperdi

cio. También el proces para la manufactura de fenol sintético (43), incluyen do clorinación de benceno y la hidrólisis alcalina a alta temperatura y alta- presión del monoclorobenceno resultante a fenato de sodio, seguido por la neu- tralización de la solución de fenato con el producto lateral de ácido hidro- clórico del paso de clorinación, resulta en una mezcla agua - sal conteniendo en el orden de 6.7 % en peso de fenol. La recuperación de esta salmuera subs- tancialmente libre de fenol es de suma importancia en este caso. Puede que se desee recircular la sal contenida en la salmuera para la producción de cloro- utilizado en la manufactura del monoclorobenceno. Trasas de fenol en la sal - muera como alimentación a las celdas de cloro tal como la celda del tipo Hog- ker, resultaría en un ensuciamiento e incrustamiento rápido de los diafrag- mas depositados en las celdas a través de clorinación directa del fenol allí- adentro . Si esta dificultad es evadida al usar unicamente sal fresca para la preparación de la alimentación a la celda de cloro entonces se presentaría - nor si mismo el gran problema de colocación de desperdicio.

Se encuentra que la separación de soluciones acuosas y débiles de fenol por medio de destilación fraccional a presión atmosférica se puede lle- var a cabo unicamente a relaciones de reflujo altas, con el máximo de enrique- cimiento limitado a la composición azeotrópica de 9.2 % en peso de fenol (33) Aquí el producto del domo no se separa en dos capas a temperaturas de conden- sado arriba de (95°F (44)), suministrando más adelante una deshidratación del - fenol sumamente costoso. Una extrapolación de datos publicados acerca del e- quilibrio líquido-vapor a vacío (45) y a presión atmosférica (45) indica que se puede obtener una separación más fácil comercialmente por medio de destila- ción fraccional bajo presiones del orden de cuatro atmósferas, ó mayores. A - estas presiones los vapore condensados y subenfriados del domo de la columna de destilación pueden hacerse separar en dos fases líquidas, resultando como-

producto del domo fenol saturado con agua, a una concentración de 63.5 % en peso de fenol (44). Sin embargo aún a estas presiones probablemente no habría una gran diferencia entre la composición del azeótropo y aquella de la capa enriquecida de fenol y agua saturada. Esto resultaría en una capa rica en agua con una alta relación volumétrica, que debe ser reprocesada, a una capa rica en fenol, que es el producto del domo. La extrapolación de estos datos de equilibrio líquido-vapor fue revisada en una investigación realizada por Boqart y Brunjes (33). Los datos obtenidos experimentalmente por los autores antes mencionados pueden ser utilizados para el diseño de un proceso para la manufactura de fenol sintético. Un esquema del diagrama de flujo para la separación de fenol de la salmuera y su purificación subsecuente se presenta en la figura 23 de la pag. 85. Con referencia a este diagrama de flujo, la mezcla de fenol-agua-sal (resultante de la neutralización del fenato de sodio por medio de ácido hidroclicórico de 22° Baumé) es alimentada a un separador permitiéndole de esta manera separarse en dos corrientes. La corriente inferior de salmuera es cargada al plato superior del agotador de salmuera, una columna de 35 platos de campanas de borboteo operando a 45 Lb/in² man., donde es agotado hasta un contenido de fenol menor de 0.01 % en peso (0.00002 de fracción mol). Esta salmuera es entonces vuelta a purificar y se regresa como alimentación a las celdas electrolíticas de cloro. La corriente superior de fenol es mandada a un pre-evaporador para quitarle alquitrán y sal infiltrada.

Los vapores del domo del agotador de salmuera son condensados en un generador de vapor, utilizando agua de alimentación de la caldera como medio de enfriamiento. Este cambiador alimenta 15 Lb/in² man. de vapor a un cabezal de vapores de salida.

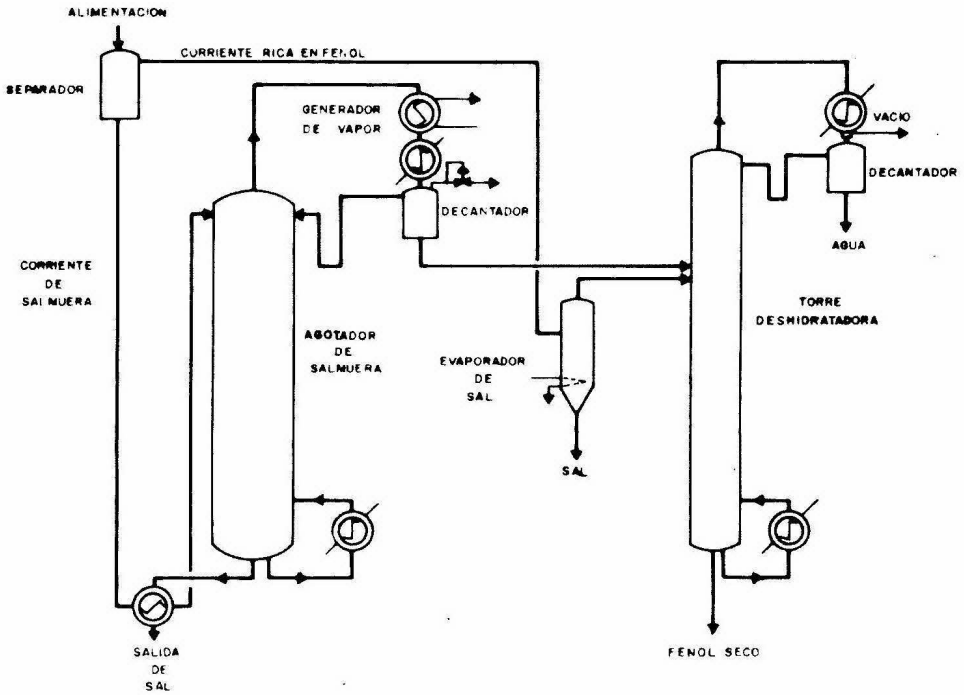


FIG. 2.8 DIAGRAMA DE FLUJO DE LA UNIDAD DE SEPARACION FENOL-SALMUERA.

El condensado de agua-fenol que sale del generador de vapor es entonces subenfriado y se le permite separar a través de un decantador en dos corrientes. La corriente superior rica en agua regresa al plato superior del agotador de salmuera y la corriente inferior rica en fenol se alimenta a la torre deshidratadora.

El agotador de salmuera es calentado por medio de un rehervidor, usando 130 lb/in^2 man. de vapor como medio de calentamiento, con una alimentación precalentada intercambiando calor con los fondos calientes.

La torre deshidratadora es una columna de 30 platos de campanas reborboteo operando bajo un ligero vacío. La alimentación combinada, libre de sal de aproximadamente 30 % de fenol es deshidratada por medio de destilación azeotrópica utilizando un agente de arrastre tal como el tolueno ó monoclorobenceno. En el domo se obtiene como producto agua libre de fenol y en el fondo se obtiene el fenol con un contenido muy bajo de humedad, y esencialmente libre de agente de arrastre. La torre deshidratadora también es calentada por medio de un rehervidor utilizando 130 lb/in^2 man. de vapor como medio de calentamiento.

Una alternativa, igualmente operable, consistiría en regresar el condensado del domo del agotador de salmuera al separador inicial de la alimentación.

Entonces la alimentación a la torre deshidratadora pasa completamente a través del preevaporador, previniendo la posibilidad de cualquier problema debido a arrastre de salmuera en el domo del agotador de salmuera.

Existe actualmente una instalación comercial, cuya ingeniería fue llevada a cabo por la compañía Lummus, de Nueva York que utilizaron los datos obtenidos del método experimental llevado a cabo por Bogart y Brunjes, para el diseño de un agotador de salmuera.

La operación de este agotador de salmuera puede ser clasificado como un ejemplo de destilación extractiva usando una sal no volátil como el solvente selectivo para mejorar las relaciones normales de equilibrio líquido-vapor.

3.0 TEORIA DE SOLUCION DE ELECTROLITOS EN SOLVENTES MIXTOS

3.1. Introducción

Estos estudios tienden a concentrarse sobre los cambios termodinámicos ocurridos en la fase líquida sin ninguna referencia directa con el vapor en equilibrio, y también tienden a ser debajo de, en lugar de a la temperatura de ebullición. Sin embargo, muchos de los sistemas electrostáticos estudiados consisten de una sal disuelta en una solución que a su vez consiste de agua y de un noelectrolito orgánico. De ahí que las teorías y datos de salar afuera y adentro en un solvente mixto son pertinentes para el efecto salino en la destilación.

Es importante notar que la nomenclatura comunmente usada por investigadores del efecto salino en el equilibrio líquido-vapor y en destilación extractiva se refiere a la sal como al soluto y a la mezcla de dos (ó más) componentes líquidos como el solvente. Sin embargo, debido a que la mayoría de los investigadores de efectos de sales disueltas en solventes mixtos han tratado sistemas en los cuales uno de los componentes es agua, y porque muchas de las sales más comunes son más solubles en agua que en otros componentes líquidos, estos investigadores han tendido a utilizar una nomenclatura en la cual la sal disuelta es referida como el electrolito, al agua se le conoce como el solvente, y el otro componente líquido volátil se le conoce como el no electrolito. Esta última nomenclatura es la que se utiliza en su mayor parte durante el desarrollo de esta tesis, ya que está de acuerdo con la mayoría de los investigadores que están relacionados con este campo.

El efecto de la adición de partículas cargadas a una solución líquida

da binaria es un fenómeno complejo. Esta complejidad no es sorprendente cuando son consideradas la variedad de interacciones que están involucradas. Estas incluyen interacciones de ión-no electrolito, ión - solvente, y no electrolito - solvente, así como también interacciones propias de los tres componentes. Cada una de estas interacciones abarcadas por el efecto salino es función de las concentraciones y propiedades de todos los componentes. De ahí que el efecto de diferentes sales sobre una solución líquida de dos componentes no es el mismo, y aún el orden de efectividad de las sales en una serie se encontró que varía ampliamente con diferentes no electrolitos en la solución acuosa. La complejidad todavía aumenta más cuando el no electrolito es polar.

3.2. Salar afuera y adentro

Generalmente, las moléculas de un componente del líquido son más fuertemente atraídas para asociarse con el electrolito que aquellas del otro. Generalmente, las moléculas del componente más polar son atraídas preferencialmente por el campo electrostático de los iones de la sal. Las moléculas del componente más atraído, de acuerdo con el modelo expuesto por Gross (21), tienden a juntarse en la vecindad de los iones, y en efecto forzando al otro componente hacia las regiones de la solución lejanas de los campos iónicos, aumentando la concentración de componente menos atraído en estas últimas regiones. De ahí que, el volumen en la solución accesible para este último componente se ha disminuido por la presencia de la sal siendo el resultado neto un decremento de la solubilidad de este componente en la solución.

El efecto de un electrolito agregado a un sistema binario en el cual los dos componentes volátiles son completamente miscibles es frecuentemente

te suficiente para causar una reducción en la miscibilidad parcial. Butler (10, 11) indicó que la atracción preferencial de los iones de la sal por uno de los componentes volátiles, remueve a las moléculas de este componente de su papel en la solución. Las moléculas del otro componente volátil son expulsadas de las regiones iónicas hacia una mayor actividad en el resto de la solución. El indicó que el resultado neto sería la reducción en el potencial químico del primer componente y un aumento en aquél del último. El término "salar afuera" es generalmente utilizado para indicar una disminución en la solubilidad del noelectrolito en la solución ó, más ricurosamente, un aumento en su coeficiente de actividad, causado por la adición de la sal. "Salar adentro" se refiere al caso opuesto.

Datos y discusiones del efecto salino en soluciones líquidas son ofrecidos por muchos investigadores, entre ellos Swabb (46), Thompson y Mols^utar (47), Morrison (48), Frankforter (49-51), Gorin (52). Jentoff (53) y Borgart (33) discutieron el uso de aditivos orgánicos líquidos para precipitar sales de soluciones acuosas. Referencias adicionales de los efectos de electrolitos incluye aquellos de Robinson y Stokes (54), y Harned y Ove (55).

Todo lo referente a salar adentro y afuera en soluciones líquidas ha sido analizado comprensivamente por Long y McDevit (36). Las teorías del efecto salino generalmente se refieren al cálculo del parámetro de interacción ión - no electrolito, que se conoce con el nombre de "parámetro de salar afuera" y es usado para indicar la magnitud del efecto salino. Valores negativos indican que está ocurriendo el caso opuesto, ó sea el de salar adentro. La disociación electrolita debe ser considerada al tratar de colocar a las sales en orden de efectividad. Si se utilizan valores moleculares para la concentración de la sal, el parámetro salino debe entonces incluir consideracio-

nes de cargas iónicas y el número de iones por molécula de sal. Randall y Fai ley (56,57) pusieron en claro el hecho de que para poder usar este parámetro como medida de la efectividad salina, la fuerza iónica en lugar de la concentración en mol de la sal deberá ser usada para su evaluación.

Long y McDevit (36) enlistaron en forma categórica la gran cantidad de datos experimentales sobre salar afuera que hasta ahora existen. De los trabajos sobre sistemas en los que el no electrolito era no polar encontraron un orden de efectividades un tanto similar de cationes para cualquier anión dado, y también de aniones para cualquier catión dado que puede existir para varios no electrolitos en solución acuosa. Esta serie era únicamente aproximada, ya que existía considerable variación de sistema a sistema. Johnson y Furter (17) observaron un orden de efectividad de varios aniones y cationes salinos que coincidieron con esta serie. Las sales han sido jerarquizadas por su efectividad en función del parámetro de salamiento afuera.

Un promedio de los datos enlistados por Long y McDevit para salamientos afuera en soluciones de dos componentes polares conduciría al orden promedio decreciente que sigue:

Cationes: Li - Na - K - Ba - NH_4 - Rb - Cs

Aniones : SO_4 - Cl - Br - NO_3 - I

El análisis de valores experimentales del parámetro salino, realizado por Johnson y Furter, corregidos por fuerzas iónicas, para varios cationes con cada anión y para varios aniones con cada catión, en cada sistema binario, nos conduce al siguiente orden decreciente promedio:

Cationes: Na - K - Pb - Ba - NH_4 - Hg

Aniones : SO_4 - Cl - Br - NO_3 - I

El orden salino observado es casi similar al orden promedio encontrado por Long y McDevit. Es de enfatizarse que este último orden es muy variable para solventes polares.

Glasstone (53) hace la siguiente lista de radios iónicos cristalográficos:

Li	0,60 A.
Na	0.95 A.
Hg	1.10 A.
Pb	1.24 A.
K	1.33 A.
Ba	1.35 A.
NH_4	1.43 A.
Rb	1.49 A.
Cs	1.69 A.

Las teorías electrostáticas de efecto salino (anteriormente desarrollada con amplitud) predicen que el efecto salino decrece al aumentar el radio iónico, ya que el campo electrostático de los iones es mayor cuando el radio iónico es menor, causando una atracción máxima para moléculas de agua altamente polares bajo estas condiciones. Sin embargo, más adelante se demuestra que el efecto de la sal no está gobernado solamente por interacciones electrostáticas sino que más bien es una función compleja de todo tipo de interacciones. Esto se toma en cuenta en el hecho de que, a pesar de que el salinamiento afuera generalmente decrece en la solución cuando aumenta el tamaño

del ión, el orden no se refleja de igual manera. (la naturaleza de la covalencia de los haluros de mercurio explica el bajo efecto del relativamente pequeño ión de mercurio).

Long y McDevit (59) y Morrison (60) encontraron una aditividad aproximada de contribución iónica al valor del parámetro de salar afuera para ciertos sistemas. Para el caso más complejo de noelectrolitos polares, se notó un orden de sales parecido, aunque este orden exhibía mucho menos uniformidad con diferentes no electrolitos que en los sistemas más ideales.

Debido a la holgura del orden iónico con varios no electrolitos, no se ha encontrado alguna relación definida para correlacionar las propiedades de las sales con sus efectos. Sin embargo, si parece existir entre el coeficiente de actividad y el radio iónico y la efectividad iónica, como sería de esperarse de la teoría electrostática.

3.3. Teorías de efecto salino

Las causas y efectos de la atracción preferencial de una sal disuelta por un componente de la solución agua - no electrolito sobre el otro ha sido explicado en varias teorías de efecto salino, algunas cuantitativas pero la mayoría de ellas cualitativas. Estos intentos pueden ser clasificados de la siguiente manera: Hidratación, interacción electrostática, fuerzas de van der Waals, y presión interna. Son discutidos con extensión por Long y McDevit (36), y en forma breve descritas a continuación.

En resumen se puede decir que ya ninguna teoría ha podido hasta la-

fecha representar satisfactoriamente los datos sobre efecto salino en soluciones líquidas excepto en casos restringidos y limitados; en general, los investigadores han acordado de que el efecto salino es causado por una complejidad de fuerzas e interacciones, de las cuales ninguna es lo suficientemente significativa en relación a las demás que las demás puedan ser rechazadas.

3.3.1. Hidratación

La exposición más sencilla de salar afuera fue expuesta por Long y McDevit. Postularon que los iones de la sal se hidratan en soluciones acuosas de no electrolitos, cada ión amarrando completamente una porción de moléculas de agua y de ahí removiéndolas de su papel de solvente, pero sin tener efecto sobre el agua restante ó sobre el no electrolito. Este modelo es inadecuado ya que indica que el número de hidrataciones debe ser independiente de las especies del no electrolito, lo cual no es cierto. Además, esta teoría no permite que ocurra el fenómeno contrario de salar adentro ni corresponde al orden iónico observado.

También se sugirió que las variaciones en los efectos específicos de las sales sobre diferentes no electrolitos puede arañar del hecho de que los dipolos del agua sean orientados hacia la cubierta exterior de hidratación de un ión. Además, habiendo una orientación preferida de las moléculas del agua hacia un no electrolito polar, los iones de un signo tienden a promover su solubilidad, mientras que aquellos del signo opuesto, las cuales orientan a las moléculas del agua desfavorablemente, deberán por lo tanto provocar un gran efecto de salar afuera.

Este modelo no nos explica las variaciones de los efectos de varias

sales sobre solutos no polares, pero si es util para interpretar algunos de los efectos relativos sobre diferentes solutos polares.

3.3.2. Presión Interna

Este concepto es empleado para relacionar los efectos salinos con otras propiedades de las propias soluciones salinas. Se encontró una relación entre el orden de aumento de concentraciones de volumen sobre sales disolviéndose y el orden de aumento de salar afuera de acetato de etilo, también se estableció una correlación similar entre efectos salinos y los efectos relativos de las sales en la disminución de la compresibilidad de la solución.

McDevit y Long (36) opinan que este concepto se cumple mejor para estrictamente no electrolitos no polares y desarrolló una teoría explícita para este caso. Consideraron que las moléculas neutrales ocupan meramente volumen y debido a ello se modifica la interacción agua-ión. Calcularon la energía libre de transferencia de no electrolitos no polares del agua pura a la solución salina y obtuvieron una ley limitante para el parámetro de salar afuera K_s .

$$K_s = \frac{\bar{V}_i (V_s - \bar{V}_s^0)}{2.3 \beta_0 R T} \dots \dots \dots (13)$$

donde

- \bar{V}_i = volumen molar parcial del no electrolito (litros/mol)
- V_s = volumen molar del electrolito (líquido) puro (litros/mol)
- \bar{V}_s^0 = volumen molar parcial del electrolito a dilución infinita (Lt/mol)
- β_0 = compresibilidad de agua pura

R = constante de gas

T = Temperatura absoluta

Esta ley limitante debe de ser estrictamente aplicable unicamente - para moléculas no electr litas y pequeñas. La única cantidad que no se en - cuenta disponible es V_s , que es el volumen líquido de la sal pura. Sin em - bargo puede ser estimado con una acertidumbre razonable por medio de la tabu - lación de Lunden (36).

Después se demostró que la ecuación 13 también puede ser expresada - en términos de P_e , ó sea la "presión efectiva" ejercida por las sales en la - solución. La siguiente expresión:

$$K_s = \lim_{C_s \rightarrow 0} \frac{\bar{V}_i^0}{2.3 RT} \frac{dP_e}{dC_s} = \frac{\bar{V}_i (V_s - \bar{V}_s^0)}{2.3 RT \beta_0} \dots\dots\dots (19)$$

corresponde a la idea física de que la energía de transmisión libre no ideal - es simplemente $P_e \bar{V}_i$. La linealidad hasta concentraciones de sal bastante altas de \log de f_i (coeficiente molar del electrolito) se refleja muy bien por me - dio de una linealidad correspondiente en gráficas de P_e contra C_s . Cualquiera - de las ecuaciones 13 ó 19 puede ser usada para calcular K_s , pero se recude la - pequeña incertidumbre concerniente a los valores de V_s cuando se encuentran - disponibles atos de compresibilidad isotérmica para el cálculo de dP_e/dC_s .

También demostraron que para moléculas no polares y grandes, las - ecuaciones 13 y 19 dan valores absolutos para K_s demasiado altos, debido a que el radio finito de la molécula tendrá un efecto limitante sobre su distancia - de aproximación demasiado cercana a un ión. Para considerar ésto son necesarios

conocimientos exactos de funciones potenciales intermoleculares, pero los efectos relativos predichos de varias sales deben todavía ser esencialmente correctas.

Desde este punto de vista, el grado de salar afuera ó adentro en un soluto no polar es determinado por el grado al cual el medio solvente es comprimido ó relajado cuando los iones están presentes.

Bernal y Fowler (61) y Long y McDevit (36) concluyeron que, ya que a temperaturas ordinarias una gran fracción de agua líquida está en una estructura abierta casi de estado cristalino, mucho de la compresión causada por los campos iónicos puede venir de un derrumbamiento de esta estructura abierta y ordenada.

Gibson y Morrison (60,62,63) también discutieron la estructura del solvente en este contexto. Morrison concluyó que la presión efectiva era una teoría no válida con respecto a sus datos. Deno y Spink (64) presentaron evidencias sosteniendo el concepto de presión interna.

3.3.3. Teorías electrostáticas

La teoría electrostática es la única que realmente da un acercamiento cuantitativo al concepto de salar afuera. Es la teoría básica de efecto salino en mezclas binarias líquidas, que relaciona al efecto salino con la influencia del no electrolito sobre la constante dieléctrica del solvente. Está basada en el cálculo de la cantidad de trabajo necesario para rescargar a los iones en el solvente puro (agua), de constante dieléctrica D_0 , y de volverlos a

cargar en una solución de constante dieléctrica D , que contiene al no electro - lito, y de ahí produciendo una contribución electrostática al potencial químico del soluto neutro y en consecuencia la expresión del coeficiente de actividad del no electrolito se convierte en:

$$\ln f_i = \frac{e \delta_i \epsilon^2}{2 K' T D_0} \sum_j C_j Z_j^2 / b_j$$

donde

$e \leftarrow \delta_i$ = decremento dieléctrico de la solución acuosa debido al soluto no - electrolito

$\Gamma \leftarrow \epsilon$ = carga electrónica

K' = constante de Boltzmann

C_j = concentración molar de las especies del ión J .

Z_j = valencia del ión del tipo j .

b_j = radio iónico del tipo j .

donde δ_i se define como

$$D = D_0 (1 - \delta_i C_i)$$

Después se extendió esta teoría para tomar en consideración la heterogeneidad de la mezcla agua - no electrolito.

Assumiendo que la constante dieléctrica varia con la distancia del ión de tal manera que pueda minimizar la energía libre total del sistema se obtiene la siguiente ecuación para la concentración:

$$C(r) = C_i e^{-\left(\bar{R}_j/r\right)^4} \dots\dots\dots (20)$$

donde

$C(r)$ = concentración molar del no electrolito en la solución sa
 línea en función del radio de su molécula.

C_i = concentración molar de i en una solución libre de sa.

r = radio iónico de la molécula del no electrolito a una dis-
 tancia r del ión.

\bar{R}_j^4 está dado por la ecuación

$$\bar{R}_j^4 = \frac{\epsilon^2 Z_j^2 1000}{9 \pi R T D_0} f_i \dots\dots (21)$$

y la expresión final para el coeficiente de actividad de un noelectrolito (el -
 cual decrece (el cual decrece a la constante dieléctrica del agua) es

$$\frac{1}{f_i} = 1 - \frac{4 \pi N}{1000} \sum_j J_j C_j \dots (22)$$

$N = n^{\circ}$ de Avogadro

y donde

$$J_j = \int_{b_j}^{\infty} z \left(1 - e^{-\left(\bar{R}_j\right)^4 / r^4} \right) r^2 dr \dots\dots\dots (23)$$

b_j = radio del ión del tipo j

Butler (65) derivó una ecuación similar por medio de un método modificado, así como también lo hizo Belton (69), Altshuller y Everson (66), y Givon (67), los cuales extendieron más las teorías anteriores.

Más recientemente Kirkwood (69) calculó la energía electrostática mutua de un ión esférico y una molécula del no electrolito, representada como una cavidad (en la dieléctrica rodeante) y conteniendo una distribución arbitraria de cargas. La teoría inicialmente creada para iones dipolares pero generalmente aplicable a moléculas del no electrolito, conduce a una ley limitante para el coeficiente de actividad del no electrolito. Para el caso de una molécula esférica conteniendo un punto dipolo la expresión es

$$\ln f_i = \sum_j K_j Z_j^2 C_j$$

donde

$$K_j = \frac{2\pi N \epsilon^2}{2303 D_0 K T} \left\{ \frac{3 \overset{y}{\uparrow} \sigma^2}{2 D a_{ij} K T} - \frac{r_i^3 \Pi(\rho)}{a_{ij}} \right\}$$

(24)

$$L \leftarrow \rho = \frac{r_i}{a_{ij}}$$

y

$$\Pi(\rho) = \frac{1}{3\rho^4} \left[(\rho^3 - 2) \log(1 + \rho) - (\rho^3 + 2) \log(1 - \rho) - 2\rho^2 \right] \dots (25)$$

μ_i = momento dipolar del no electrolito i .

D = constante dieléctrica de la mezcla agua - no electrolito.

a_{ij} = distancia más cercana de aproximación entre el ión j y el no electrolito.

En todas las teorías el solvente es tratado como un dieléctrico continuo y solamente se consideran desviaciones de la idealidad cuando surgen interacciones electrostáticas involucradas con cargas iónicas. De ahí que, bajo la consideración de que existe una relación lineal entre la constante dieléctrica y la polarización del líquido por unidad de volumen, el decremento dieléctrico de un no electrolito puede ser relacionado simplemente a su volumen molar y momento dipolar por medio de la expresión

$$-D_0 \bar{O}_i = \frac{h P_i}{1000} - \bar{V}_i (D_0 - j) \dots\dots\dots(26)$$

donde P_i (polarización molar de i), se define como

$$P_i = \frac{4 \pi N \mu_i^2}{9 K T} \dots\dots\dots(27)$$

y donde h y j son constantes empíricas.

La tabla XII de la pag. 102 compara valores experimentales de K_s con aquellas predecidas por las teorías de Debye y Kirkwood para un par de no electrolitos típicos. La comparación entre los valores experimentales y los teóricos condujeron a un acuerdo dentro de un orden de

TABLA XII

NOELECTROLITO	SAL	k_s CALCULADO		k_s OBSERVADO
		DEBYE	KIRKWOOD	
BENCENO	NaF	0.130	0.133	0.254
	NaCl	0.126	0.125	0.195
	LiCl	0.127	0.143	0.141
	NH ₄ Cl	0.123	0.100	0.103
	NaI	0.122	0.120	0.095
	CaCl	0.121	0.105	0.088
	(CH ₃) ₄ NBr	0.110	0.093	-0.24
BUTIROLACTONA	NaCl	0.037	0.083	0.067
	KCl	0.035	0.075	0.035
	NaBr	0.036	0.081	0.007
	NaI	0.035	0.079	-0.088
	KI	0.033	0.071	-0.115
	NaClO ₄	0.033	0.078	-0.113
	Na ₂ SO ₄	0.087	0.213	0.369

COMPARACION DE EFECTOS SALINOS OBSERVADOS CON LOS CALCULADOS POR MEDIO DE LAS TEORIAS DE DEBYE Y KIRKWOOD.

magnitud. Sin embargo las teorías no pueden ser tomadas en cuenta debido a la marcada variación en los efectos de los diferentes electrolitos y fallan por completo cuando hay un giro de salar afuera a salar adentro de un no electrolito en particular. Esto no es muy sorprendente, ya que Debye (31) ya había mencionado, de que estas teorías no excluyen la posibilidad de que otro tipo de fuerzas sean las importantes.

Las ecuaciones resultantes de las teorías de Kirkwood (63) son leyes restringidas debido a que asumen dilución infinita. Altshuller y Everson (66) establecieron que las mediciones experimentales de las constantes dieléctricas de las soluciones electrolíticas son confusas y contradictorias. Encontraron que el radio iónico obtenido cristalográficamente no se aplicaba con exactitud en la solución. Harned y Owen (55) establecieron que debido a su naturaleza limitadora, no puede esperarse que la teoría electrostática conduzca a resultados cuantitativos en soluciones diluidas.

Los intentos para calcular el parámetro de salar afuera de las teorías electrostáticas de Debye y Kirkwood realizados por Albright y Williams (70), Scatchard (71), Altshuller y Everson (66), Long y McDevitt (72,73) y Gross (21,74), fueron grandes fracasos. Los resultados de los autores antes mencionados fueron muy parecidos a los que se muestran en la tabla XII de la pag. 102 .

3.3.4. Fuerzas de van der Waals

El hecho de que un electrolito dado pueda ser salado adentro por algunos electrolitos y salado afuera por otros en el mismo solvente - sugirió que fuerzas de dispersión de pequeño rango también podrían ser - apreciables en la determinación del efecto salino. Se han hecho intentos - para tomar esto en consideración, pero han sido muy pocos los éxitos lo - grados al respecto.

Long y McDevit, en un intento para permitir la tendencia hacia-salar adentro de no electrolitos por medio de iones grandes, propuso una- versión modificada de la ecuación de Kirkwood para tomar en cuenta las - fuerzas de dispersión y desplazamiento. Concluyeron que la teoría no era- convincente en establecer el papel de las fuerzas de dispersión, ya que - en las mejores de las circunstancias éstas no eran despreciables, sino - únicamente secundarias en la determinación de efectos relativos de una se- rie de iones. La expresión que promusieron es una ecuación paramétrica de la siguiente forma

$$\log f_i = A'' \sum_j Z_j^2 C_j - B'' \sum_j \alpha_j C_j \dots\dots\dots(29)$$

α_j = Polarizibilidad del ión j.

y donde los parámetros A'' y B'' dependen del no electrolito y en un grado - mínimo del electrolito, pero deben de ser bastante constantes para una se- rie de sales similares, como por ejemplo de los haluros alcalinos por de- cir algo.

Esta ecuación resultó de una simple introducción de un término-

para el potencial de fuerzas de dispersión en el desarrollo de Kirkwood.- El primer término en la ecuación 23 viene de la interacción molécula - carga y el segundo de la interacción de las fuerzas de van der Waals. Para las moléculas cuyos momentos dipolares no son altos, el primer término es positivo y el segundo negativo (salar adentro). La constancia de A y B requiere que la distancia de máxima aproximación entre el ión y el no-electrolito sea virtualmente la misma para todos los iones. Esto solamente puede ser justificado cuando la molécula del no electrolito sea grande en comparación con la de los iones.

El término de salar adentro resultante del desdoblamiento de las moléculas de agua (en contra de sus propias fuerzas intermoleculares) por el ión debe de ser proporcional al volumen iónico y de ahí aproximadamente proporcional a la polarización iónica. Los efectos de dispersión y " desplazamiento " se combinan en el segundo término de la ecuación 23 y en realidad son indistinguibles, ya que el parámetro B debe de ser obtenido de los datos.

Aproximadamente por el mismo tiempo Bockris, Bowler-Reed, y Kitchener (75), hicieron un intento más detallado para incluir el efecto de las fuerzas de dispersión para calcular explícitamente todos los parámetros.

La expresión final a la que llegaron los autores arriba mencionados es la siguiente :

$$\frac{\Delta S_i}{S_i^0} = \left(P_i - P_w \frac{V_i}{V_w} \right) \frac{2\pi \epsilon^2 N}{1000 D^2 KT} \sum \frac{z_j^2 C_j}{b_j} + \left(\frac{\alpha_i \psi_i}{\psi_{s-} + \psi_i} - \frac{\alpha_w \psi_w}{\psi_{s-} + \psi_w} \right) \frac{V_i}{V_w} \frac{2\pi N h}{1000 DK T} \sum \frac{\alpha_j \psi_j C_j}{b_j^3} \dots\dots\dots(29)$$

donde

- S_i = solubilidad del no electrolito en solución salina (moles / litro)
- S_i^0 = solubilidad del no electrolito en agua pura (moles/litro)

y donde las variables " ψ " son las frecuencias características. Esta expresión es similar en forma a la ecuación de Long y McDevit, con la notable diferencia de que el segundo término (salar adentro) varía mucho - menos con la elección del ión. Esto es consecuencia de considerar únicamente el radio del ión, b_j , en lugar de la suma de los radios del ión y el no electrolito como la distancia de aproximación más cercana. El factor b_j^3 virtualmente cancela las variaciones de polarizabilidad y la teoría predice específicamente mucho menos de lo que se observa. un resultado interesante de esta teoría es el de predecir el salamiento adentro observado por iones grandes, tales como los iones de tetraalkilamonio. Sin embargo, la aplicación cuantitativa de la fórmula sencilla de London (76) para el potencial de dispersión en el caso de moléculas complejas en un-

rango corto es dudosa.

Asimismo, la teoría parece incompleta, ya que toma en consideración el desplazamiento de las moléculas de agua por el no electrolito pero no aquellas desplazadas por los iones.

Las dos teorías anteriormente descritas fallan en indicar la anomalía del bajo salamiento afuera observado generalmente para los iones de litio e hidrógeno, y no se ajustan para nada bien para los datos de algunos no electrolitos. Debido a estas incertidumbres y limitaciones, se llegó a las conclusiones ya descritas con anterioridad.

Bergen y Long (77) discutieron sobre los fenómenos de salar a dentro y afuera e términos del efecto del electrolito sobre el grado de orden en la estructura del solvente. Gross (21,74) sugirió que salar adentro indicaba una atracción preferencial de iones por el no electrolito que por el solvente. En la presencia de iones grandes que tienen campos electrostáticos débiles, ó en la presencia de sales relativamente no disociados, las moléculas de agua altamente polares pueden tender a asociarse mucho más fuertemente entre sí que con la sal, forzando a la sal hacia la vecindad de las moléculas menos polares del no electrolito con el cual es entonces asociado.

Una vez más, el conflicto en nomenclatura sobre el uso del término "solvente" debe ser enfatizado. Los investigadores del efecto salino en el equilibrio líquido-vapor y en destilación extractiva tienden a designar a los componentes volátiles de la fase líquida como el solvente, mientras que los investigadores de la teoría de solución de electrolitos-

en mezclas líquidas de dos componentes de los cuales un componente es agua generalmente se refieren al agua como al solvente.

CONCLUSIONES v RECOMENDACIONES

El aumento de volatilidad relativa encontrada en todos los sistemas aquí expuestos sugiere la posibilidad de adicionar sales de este tipo a muchas mezclas que vayan a destilarse. Para que con ello disminuya el número de platos necesarios para cualquier separación requerida.

La sal disuelta en un solvente mixto, es capaz, como se demostró en varios sistemas diferentes, de alterar la composición de la fase vapor en equilibrio. De ahí que el efecto de la sal sobre las relaciones de equilibrio líquido-vapor proporcione una técnica potente, en destilación extractiva, para sistemas difíciles ó imposibles de separar por rectificación normal. Debido a ello, se puede concluir, que la destilación extractiva por medio del efecto salino es una operación unitaria nueva que promete mucho para su aplicación en ciertos sistemas específicos en donde relativamente pequeñas concentraciones de sal son capaces de efectuar grandes alteraciones en las relaciones de equilibrio líquido-vapor.

Los métodos industriales comunmente usados para producir alcohol absoluto, llevan a cabo destilaciones azeotrópicas con solventes tales como benceno, tolueno, ó etilen glicol. Por ejemplo, en los procesos de "Keyes" (41), que utilizan benceno, la velocidad de alimentación del benceno es aproximadamente 50 % de la de la alimentación de agua-alcohol, siendo ésta última rica en alcohol casi a una composición azeotrópica de 88.7 % en mol de etanol cuando es alimentada a la columna. Además, el producto de alcohol absoluto de este proceso está contaminado con trazas de solvente.

En contraste, en el estudio de la planta piloto aquí expuesta, se observa que comparativamente bajas concentraciones de acetato de potasio, rompe con el azeótropo agua-etanol, alcanzando concentraciones de alcohol absoluto aún de alimentaciones relativamente diluidas. Y como si esto no fuera suficiente, una prueba sensible de infiltramiento no puede detectar la presencia de alguna sal en el producto del domo de la columna.

Se ha desarrollado una técnica para introducir sal a una velocidad constante a una corriente de reflujo de una columna de fraccionación sin pérdida de vapor, y para obtener una disolución rápida de la sal por fluidización en el reflujo líquido.

Se presenta una ecuación, que acepta que el efecto salino sobre el equilibrio líquido-vapor es una función de las concentraciones relativas de los dos componentes volátiles así como también de la sal. Esta ecuación resulta de sustraer de la ecuación de Long y McDevit en su forma de 10 constantes, la ecuación de Redlich - Kister escrita en una forma con cuatro constantes (en donde solamente dos constantes son independientes), resultando una ecuación de cuatro constantes.

Es de notarse, a lo largo del desarrollo del último capítulo, que el efecto de la adición de partículas cargadas a solventes mixtos es en realidad un fenómeno complejo. Se han expuesto varias teorías que se han aplicado al efecto salino en soluciones líquidas. Sin embargo, ningún investigador ha encontrado una teoría capaz de representar los datos excepto en casos muy restringidos y limitados como los ya mencionados en esta tesis, por lo que se puede concluir que el efecto salino es causado por una complejidad de fuerzas e interacciones, no siendo ninguna de éstas lo suficientemente

significante en relación a todas las demás, como para despreciar a éstas últimas.

Propongo concretamente, en beneficio de la investigación y cons~~e~~ -
cientemente del desarrollo de la ingeniería química en México, que la perso
na ó grupo de personas interesadas en continuar este estudio, tanto teórico-
como experimentalmente, construya un equipo similar al descrito aquí para la
obtención de datos de equilibrio líquido-vapor, y que estas futuras investi-
gaciones tengan como objetivo fundamental el encontrar una expresión ó re -
gla que correlacione ó explique el rango más amplio de fenómenos del efecto-
salino en dicho equilibrio, ya sea por medio de ecuaciones matemáticas ó por
sus equivalentes gráficas.

Se deberá de procurar que la representación no sea puramente empí-
rica sino que relacione una serie de causas con sus respectivos efectos pu-
diendo en algunos casos representar al fenómeno de una manera morfológica en
lugar de únicamente matemáticamente.

El éxito de la formulación matemática cuantitativa radicará en la
elegancia de su derivación y en su facilidad de aplicación, así como también
en su consistencia al correlacionar, reproducir, ó predecir el curso del ex-
perimento.

NOMENCLATURA

A, B, A', B', C', D', A'', B'', A*, B*, C*,

$C_1, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, h, j$ = Constantes empíricas.

a_{ij} = distancia más cercana de aproximación entre el ión j y el no electrolito.

b_j^3 = Factor que virtualmente cancela las variaciones de polarizabilidad.

C_i = Concentración molar del componente i en la solución acuosa.

C_j = Concentración molar de las especies del ión j .

$C(r)$ = Concentración molar del no electrolito en la solución salina en función del radio de su molécula.

C_s = Concentración molar de sal.

D = Constante dieléctrica de la mezcla agua-no electrolito.

D_0 = Constante dieléctrica del agua pura.

f_i = Coeficiente de actividad molar de i en la solución salina.

K = Parámetro del efecto salino.

K' = Constante de Boltzman.

K_s = Parámetro de salar afuera.

k_{01}, \dots, k_{30} = constantes.

l, m = Límites de integración.

\ln = Logaritmo en base e .

\log = Logaritmo en base 10

N = Número de Avogadro.

p_i = Presión de vapor parcial de i en una solución que contiene al electrolito.

P_i = Polarización molar de i .

P_w = Polarización molar del agua.

P_e = Presión efectiva.

r = Radio iónico de la molécula del no electrolito a una distancia r del-

ión.

R = Constante de los gases.

S_{i0} = Solubilidad del no electrolito en la solución salina (moles / litro)

S_i = Solubilidad del no electrolito en agua pura (moles / litro).

T = Temperatura absoluta.

\bar{V}_i = Volumen molar del no electrolito (litros / mol).

V_w = Volumen molar del líquido en agua (litros / mol).

V = Volumen molar del electrolito (líquido) puro (litros / mol).

\bar{V}_s = Volumen molar parcial del electrolito a dilución infinita (litros / mol).

X = Fracción mol del componente más volátil en la fase líquida (base libre de sal) de una mezcla binaria.

= Moles del componente más volátil

(Moles del componente más volátil + moles del componente menos volátil).

Y = Fracción mol del componente más volátil en la fase vapor de una mezcla binaria.

= Moles del componente más volátil

(Moles del componente más volátil + moles del componente menos volátil).

Z = Fracción mol de la sal en la fase líquida.

= Moles de sal

(Moles del componente más volátil + moles del componente menos volátil + moles de sal).

Z_j = Valencia del ión tipo J .

Letras Griegas

$\Delta \mu^E$ = Diferencia en el exceso de potenciales químicos del no electrolito - con y sin sal.

γ = Coeficiente de actividad del componente i en la solución salina.

μ = Potenciales químicos de las especies no electrolitas i en presencia - de sal.

α = Volatilidad relativa.

β_0 = Compresibilidad del agua pura.

δ = Decremento dieléctrico de la solución acuosa ocasionado por el soluto no electrolito.

ϵ = Carga electrónica.

σ = Momento dipolar del no electrolito i.

α_j = Polarizabilidad del ión J.

ν = Frecuencia.

BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS

1. D.F. Othmer, Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. 20,763 (1948).
2. D.F. Othmer, R. Gilmont and J.J. Conti, Ind. Engng. Chem. 52,625 (1960)
3. Kablukov; tomada de referencia 4.
4. W.F. Furteiz y R.A. Cook. Int. J. Heat Mass. Transfer 10, p. 23, 1967.
5. McBain y Kam J. Chem. Soc. 115,1332 (1919).
6. W.L. Miller, J. Phys. Chem., I Thaca I, 633 (1897)
7. R. Wright, J. Chem. Soc. 121,2251 (1922) 123,2493 (1923); 125,2068 - - (1924).
8. O. Redlich y A.T. Kister Ind. Eng. Chem. 40,345 (1948)
9. Hengstebeck, R.I. "Distillation principles and design procedures" 1961, p. 25 (New York: Reinhold Publishing Co.).
10. J.A.V. Butler and D.W. Thompson, Proc. R. Soc. # 141,86 (1933)
11. J.A.V. Butler y R. Shaw, Proc. R. Soc. A 129,519 (1930)
12. A. I, Johnson, D.M. Ward y W.F. Furter, Can. J. Technol. 34,514 (1957).
13. L. Garwin and K.E. Hutchison, Ind. Engng. Chem. 42,727 (1950).
14. R.M. Rieder y A.R. Thompson, Ind. Engng. Chem. 42,379 (1950).
15. R.R. Tursi and A.R. Thompson, Chem. Engng. Chem. 42,379 (1950).
16. A.I. Johnson and W.F. Furter Can. J. Technol. 34,413 (1950).
17. A.I. Johnson and W.F. Furter, Can.J. Chem. Engng. 38,78 (1968)
19. A.I. Johnson and W.F. Furter, Can. J. Chem. Engng. 43,356 (1965).
20. C.S. Robinson y E.R. Gilliland, Elements of Fractional distillation, 4a. edición, McGraw Hill, Nueva York (1950).

21. P. Gross y O. Halpern, J. Chem. Phys. 2,184 (1934).
22. A.R. Gordon, L.W. Shemilt and J.A. Davies, J. Chem. Phys. 16,324 (1964)
23. R.S. Ramalho y N.S. Edgett, J. Chem. Engng. Data 9,324 (1964)
24. A. Rius J.L. Otero de la Gandara y J.R. Alvarez González, An. R. Soc. Esp. Fis. Quim. 53B 171 (1957).
25. B.C. y Lu, Ind. Engng. Chem. 53,871 (1960)
26. D. Jaques y W.F. Furter Aiche journal (Vol. 18, No. 2) marzo 1972 Pags. 343-346.
28. R.W. Rousseau, D.L. Ashcraft y E.M. Shoeborn Aiche journal (Vol. 18, No. 4) julio 1972 pag. 825.
29. D. Meranda y W.F. Furter Aiche journal, (Vol. 18, No. 1) Enero 1972, pags. 111-116.
30. D. Meranda y W.F. Furter Aiche journal, (Vol. 17, No. 1) Enero 1971 - pags. 38-42.
31. Colburn, A.P. y Shoeborn, E.M. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. Vol. 41, pag. 421, 1945.
32. Johnson, A.I. Furter, W.F., y Barry, T.W, Can J. Technol. 32,179, 1954.
33. M. J. P. Bogart y A.S. Brunjes, Chem. Engng. Prog. 44,95 (1948).
34. Marshall, W.R. Jr. y Pigford, R.L. "The application of differential - equations to chemical engineering problems University of Delaware, Newark, Delaware 1947. p. 136.
35. Smith, T.E. y Bonner, R.F. Ind. Eng. Chem. 41: 2867, 1949.
36. F.A. Long y W.F. McDevit, Chem. Rev. 51,119 (1952).
37. Carey, J.S. y Lewis, W.K. Ind. Eng. Chem. 24:882, 1932.
38. Langdon, W.M. y Keyes, D.B. Ind. Eng. Chem. 34:938, 1942.
39. Beebe, A.H., Jr. et al Ind. Eng. Chem. 34:1501, 1942.
40. D. Jaques y W.F. Furter Can J. of Chem. Eng., Vol. 50, pp. 502-505, - agosto 1972.

41. W.F. Furter y R.A. Cook *Can J. of Chem. Eng.* 46:119-123; abril 1968.
42. D. Meranda y W.F. Furter, *Can J. Chem. Engng.* 44,298 (1966)
43. Hale, W.J., and Britton, E.C., *Ind. Eng. Chem.* 20,114 (1928)
44. *International critical tables*, New York, McGraw-Hill Book Co. (1928).
45. Rhodes, F.H., Wells, J.H., and Murray, G.W. *Ind. Eng. Chem.*, 17,1199 (1925).
46. L.E. Swabb Jr. y E.L. Mongan, *Chem. Engng. Prog. Symp. Serv.* 48 (3), 40 (1952).
47. A.R. Thompson y M.C. Molstad, *Ind. Engng. Chem.* 37,1244 (1945).
48. G.H. Morrison, *Analyt. Chem.* 22,1388 (1950).
49. G.B. Frankforter y F.C. Frary, *J. Phys. Chem.* 17,402 (1913).
50. G.B. Frankforter y S. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* 37,2697 (1915).
51. G.B. Frankforter y L. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 38,1136 (1916).
52. M.H. Gorin, *J. Am. Chem. Soc.* 57,1975 (1935)
53. R.E. Jentoff y R.J. Robinson, *Analyt. Chem.* 26,1156 (1954).
54. R.A. Robinson y R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions* Butter worths, London (1955).
55. H.S. Harned y B.B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3rd. edn. Reinhold Publishing Corporation, New York (1958).
56. M. Randall y C.F. Failey, *Chem. Rev.* 4, 271 (1927).
57. M. Randall y C.F. Failey, *Chem. Rev.* 4, 285 (1927).
58. Glasstone, S. "Elements of Physical Chemistry", D. Van Nostrand, New York (1946).
59. F.A. Long. y W.F. McDevit. *J. Am. Chem. Soc.* 74,1773 (1952).
60. T.J. Morrison y N.B.B. Johnstone. *J. Chem. Soc.* 3655 (1955).

61. J.D. Bernal y R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.* 1, 515 (1933).
62. T.J. Morrison *J. Chem. Soc.* 3819 (1952).
63. T.J. Morrison y F. Billet, *J. Chem. Soc.* 3814 (1952).
64. N.C. Deno y C.H. Spink, *J. Phys. Chem.* 67,1347 (1963).
65. J.A.V. Butler, *J. Phys. Chem.* 33,1015 (1929).
66. A.P. Altshuller y H.E. Everson, *J. Phys. Colloid Chem.* 55, 1368 (1951)
67. M. Givon y Marcus y M. Shiloh, *J. Phys. Chem.* 67,2495 (1963).
68. J.G. Kirkwood *Chem. Revs.* 24,233 (1939).
69. J.W. Belton, *Trans. Faraday Soc.* 33,653 (1937).
70. P.S. Albright y L.W. Williams, *Trans. Faraday Soc.* 33,247 (1937).
71. G. Scatchard, *J. Chem. Phys.* 9,34 (1941).
72. F.A. Long, W.F. McDevit, F.B. Dunkle, *J. Phys. Colloid Chem.* 55,813 (1951).
73. F.A. Long, W.F. McDevit, F.B. Dunkle, *J. Phys. Colloid Chem.* 55,829 (1951).
74. P. Gross y O. Halpern, *J. Chem. Phys.* 2,188 (1934).
75. J. O'M. Bockris, J. Bowler-Reed y J.A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.* 47,184 (1951).
76. London, F. *Trans. Faraday Soc.* 33,8 (1937).
77. R.L. Bergen y F.A. Long, *J. Phys. Chem.* 60,1131 (1956).
78. Rolando R. Tursi y A. Ralph Thompson, *Chem. Eng. Progr.* junio 1951 - pag. 304.
79. W.F. Furter et al. *The Chemical Engineer*, June 1968 CE 173.
80. Masashi Lino, Akira Makae et al. *Journal of Chemical Engineering of Japan.* Vol. 4, No. 1, 1971 p. 22-26.
81. P. Debye, *J. Phys. Chem.* 130,56 (1927). Tomada de referencia 36.