

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



RECUPERACION DEL ALCOHOL ISOPROPILICO ABSOLUTO A --  
PARTIR DE LA MEZCLA AGUA-ALCOHOL ISOPROPILICO ME--  
DIANTE LA OBTENCION DEL AZEOTROPO Y POSTERIOR TRA--  
TAMIENTO CON HIDROXIDO DE SODIO Y OXIDO DE CALCIO.

TESIS QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO PRESENTA:

ADOLFO ESTRADA ARELLANO

1977



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.

CLAS. Tesis 1977  
ABQ 11-108139  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC \_\_\_\_\_  
S \_\_\_\_\_



QUINIOA

Jurado asignado originalmente según el tema:

Presidente: Profr. Juan Manuel Lomelín Gallardo.  
Vocal: Profr. Roberto Andrade Cruz.  
Secretario: Profr. Federico Loperena Guerrero.  
1er. Suplente: Profr. Gerardo Rodríguez Alonso.  
2o. Suplente: Profr. José Luis Herce Vigil.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Planta Química de los Laboratorios Syntex, S. A.  
Cuernavaca, Mor.

Sustentante: Adolfo Estrada Arellano.

Asesor del Tema: I. Q. Roberto Andrade Cruz.

A LA MEMORIA DE MI PADRE

A MI MADRE Y HERMANOS

A MI ESPOSA CRISTY Y A MI HIJO JOSEADOLFO

A TODOS AQUELLOS QUE CON SU ESTIMULO Y COLABORACION  
DESINTERESADA HICIERON POSIBLE QUE LOGRARA ESTA META.



I N D I C E

*MEMORIA*

*M&Drof*

I N D I C E

<u>CAPITULO:</u>	<u>C O N T E N I D O</u>	<u>PAGINA</u>
I.-	INTRODUCCION.....	1
II.-	TEORIA:	
II.1.-	REGLA DE LAS FASES.....	4
II.2.-	LEY DE RAOULT.....	4
II.3.-	LEY DE DALTON.....	7
II.4.-	LEY DE HENRY.....	8
II.5.-	VOLATILIDAD RELATIVA.....	9
II.6.-	AZEOTROPOS.....	11
II.7.-	DESTILACION.....	14
II.7.1.-	Destilación Flash.....	14
II.7.2.-	Rectificación.....	15
II.7.3.-	Otros tipos de destilación.....	16
II.8.-	DESTILACION "BATCH".....	16
II.8.1.-	Rectificación "batch".....	18
II.8.2.-	Reflujo Mínimo.....	19
II.8.3.-	Rectificación "batch" con reflujo constante	21
II.8.4.-	Rectificación "batch" con reflujo variable.	24
III.-	GENERALIDADES DE LA MEZCLA PROBLEMA.....	27
IV.-	METODOS PARA LA DETERMINACION DEL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR:	
IV.1.-	METODO BIBLIOGRAFICO.....	31
IV.2.-	MEDIANTE LA ECUACION DE RAOULT Y DALTON.....	31
IV.3.-	MEDIANTE LA ECUACION DE HENRY.....	33
IV.3.1.-	Determinación del Punto de Burbuja.....	33
IV.3.2.-	Determinación del Punto de Rocío.....	33
IV.4.-	DETERMINACION EXPERIMENTAL.....	34

V.-	OBTENCION DEL AZEOTROPO.....	41
VI.-	TRATAMIENTO CON HIDROXIDO DE SODIO.....	66
VII.-	TRATAMIENTO CON OXIDO DE CALCIO.....	71
	VII.1.- ANALISIS DEL OXIDO DE CALCIO.....	71
VIII.-	CONCLUSIONES.....	76
IX.-	BIBLIOGRAFIA.....	79

C A P I T U L O I

I N T R O D U C C I O N

I.- INTRODUCCION.- En la actualidad los procesos químicos para obtener un producto están íntimamente ligados con el costo de producción, de aquí que para obtener un abatimiento en dicho costo, es necesario realizar una recuperación de materias primas, reactivos y en general de materiales involucrados en el proceso.

Dentro de la industria farmacéutica, un proceso químico de producción industrial consta fundamentalmente de las siguientes operaciones:

- a) En un reactor (R), inicialmente se carga una determinada cantidad de disolvente puro.
- b) Se carga la materia prima por el "pasahombre" y se agita para lograr la homogenización.
- c) A través de un reactor de adición (RA) y bajo determinadas condiciones de flujo, presión y temperatura, se adiciona un reactivo al reactor.
- d) Después de un cierto tiempo se verifica por métodos analíticos que la reacción sea completa.
- e) Si el producto es insoluble en agua, se adiciona agua a capacidad del reactor, para que el producto obtenido precipite.
- f) Se filtra, reteniéndose en la centrífuga (C) el producto y en el filtrado irá una mezcla de agua y disolvente, la cual es almacenada en un tanque (T), para posteriormente ser envasada y enviada al almacén, de aquí pasará más tarde a la columna de recuperación.

Las operaciones anteriores se encuentran ilustradas en la siguiente figura:

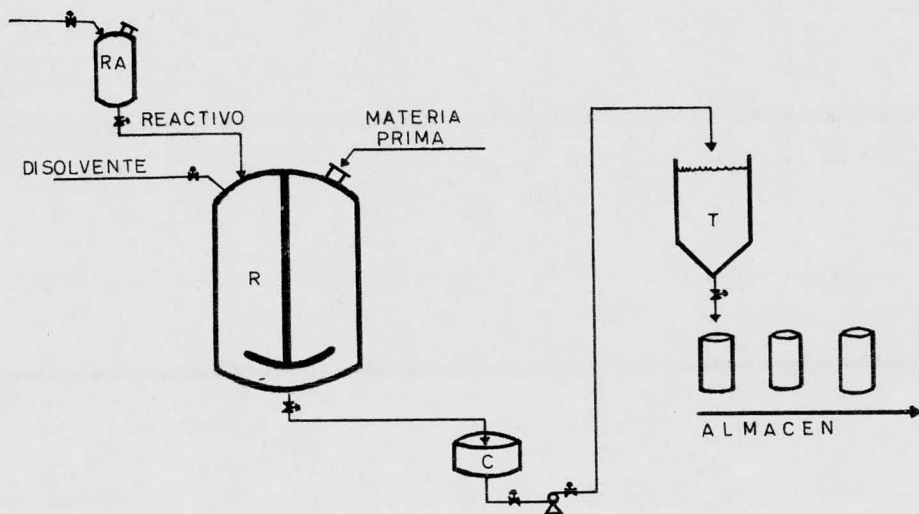


Fig. No. 1

El presente trabajo fué desarrollado en la planta química de los La boratorios Syntex, S. A., localizada en la zona industrial del Valle de --- Guernavaca, Morelos (CIVAC); y precisamente en ésta planta y entre muchos - de sus procesos químicos de producción se obtiene una mezcla de agua y alcohol isopropílico, cuya purificación es el objetivo de la presente tesis.

El desarrollo práctico de ésta tesis se divide en tres partes; una primera parte consiste en la obtención del azeótropo Isopropanol-Agua, una segunda parte la forma la obtención de lo que se ha llamado "Alcohol Recupero" con un contenido de 1 a 2% de agua, y por último, la obtención del -- "Alcohol Isopropílico Absoluto" con un contenido de agua menor de 0.1%.

Para poder llevar a cabo la parte práctica, deseo expresar mi agradecimiento al personal técnico y obrero de los departamentos de control de

dad, producción y columna de recuperación de los Laboratorios Syntex, S. A., por su valiosa y desinteresada colaboración, así como a los ejecutivos de la empresa por haberme brindado la oportunidad de desarrollar el presente trabajo.

ADOLFO ESTRADA ARELLANO.

Cuernavaca, Mor., 1977.

C A P I T U L O I I

T E O R I A



II.1.- REGLA DE LAS FASES.- El antecedente para el estudio del equilibrio, es la Regla de las Fases de J. Willard Gibbs la cual se expresa como:

$$F = C - P + 2 \quad \dots\dots\dots 1$$

en donde:

F = Grados de Libertad.

C = Número de componentes del sistema.

P = Número de fases en el sistema.

En el caso de una destilación de un sistema binario se tiene:

$$C = 2$$

$$P = 2$$

por lo tanto:

$$F = C - P + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

En éste caso hay dos Grados de Libertad, cuyos valores deben ser especificados para que el sistema quede definido totalmente.

II.2.- LEY DE RAOULT.- Para poder realizar los cálculos en la destilación, es necesario conocer la Ley de Raoult la cual es una expresión del equilibrio líquido-vapor. Esta ley nos dice que la presión parcial del componente "a" en el vapor, en una mezcla binaria, es igual a su fracción mol en la fase líquida por la presión de vapor de éste mismo componente puro a una temperatura dada:

$$P_a = x_a \overset{\circ}{P}_a \quad \dots\dots\dots 2$$

en donde:

$P_a$  = Presión parcial del componente "a" puro en el vapor.

$x_a$  = Fracción mol del componente "a" en el líquido.

$P_a^o$  = Presión de vapor del componente "a" puro a una temperatura dada.

La presión parcial de cualquier componente en una mezcla gaseosa está relacionada a su fracción mol por:

$$y_a = \frac{P_a}{P_T} \dots\dots\dots 3$$

en donde:

$y_a$  = Fracción mol del componente "a" en el vapor.

$P_T$  = Presión Total.

La Ley de Raoult es aplicable, sólo para predecir equilibrios líquido-vapor de una solución ideal en equilibrio con una mezcla ideal de vapores y cuando se opera a presiones moderadas.

Para comprender el equilibrio líquido-vapor con claridad, se utilizan los diagramas Temperatura-Composición como el de la siguiente figura:

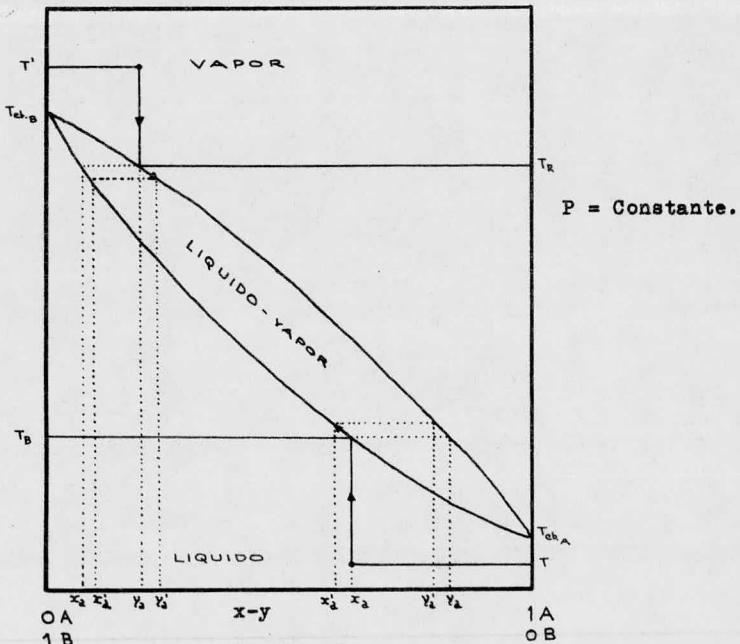


Fig. No. 2

Si se tiene una mezcla líquida a la temperatura  $T$ , con una composición  $x_a$  fracción mol del componente más volátil y si se calienta, llega un momento en que alcanza la temperatura  $T_B$  que es la temperatura del Punto de Burbuja, en éste momento se desprende la primera burbuja la cual es más rica del componente "a" y tendrá una composición  $y_a$ ; al suceder ésto,  $x_a$  disminuye al valor  $x'_a$  y será necesario calentar más, para lograr que se desprenda la siguiente burbuja de composición  $y'_a$ .

En forma similar, si se parte de un vapor sobrecalentado a la temperatura  $T'$  y de composición  $y_a$ , si se enfría hasta la temperatura  $T_R$  que es la temperatura del Punto de Rocío, en éste momento se forma la primera gota de composición  $x_a$ , al suceder ésto, la composición del vapor sube al valor  $y'_a$ , y será necesario reducir más la temperatura para lograr la formación de la siguiente gota y de composición  $x'_a$ .

En el estudio del equilibrio líquido-vapor también son útiles los diagramas  $x$ - $y$ , llamados diagramas Mc Cabe & Thiele, como el que se muestra en la siguiente figura:

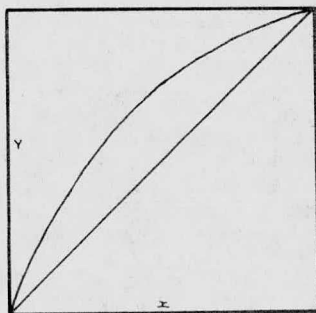


Fig. No. 3

Si el proceso se lleva a cabo a  $T=\text{Constante}$ , entonces el diagrama será el de la Fig. No. 4 y se procede en idéntica forma.

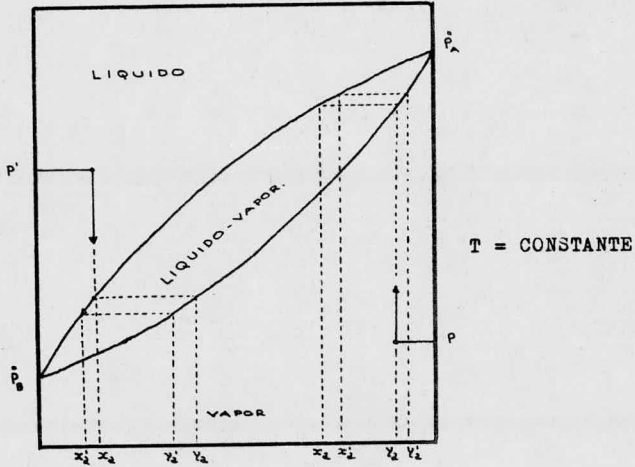


Fig. No. 4

II.3.- LEY DE DALTON.- La Ley de Dalton nos dice que la suma de las presiones parciales de los componentes en la fase vapor es igual a la presión total:

$$P_a + P_b = P_T \dots\dots\dots 4$$

El comportamiento ideal de la ley de Dalton se ilustra en la siguiente figura:

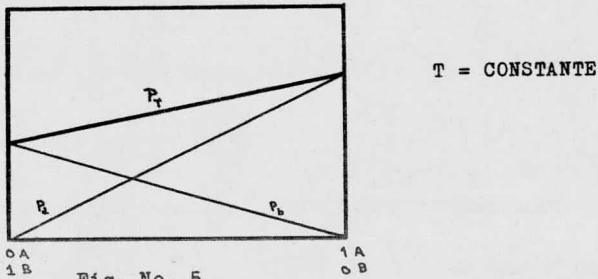


Fig. No. 5

El comportamiento real puede observarse en las figuras 6 y 7:

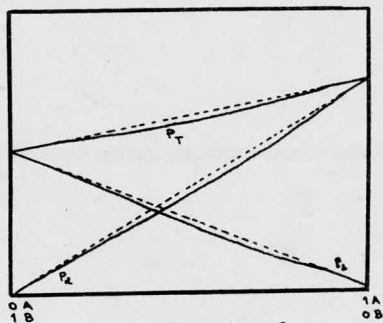


Fig. No. 6

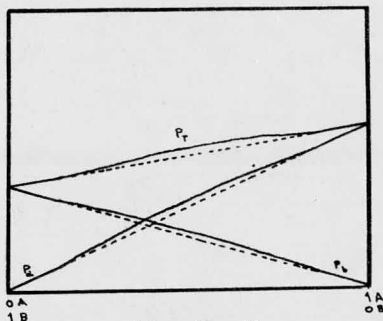


Fig. No. 7

Como puede observarse en las figuras 6 y 7, el comportamiento ideal - sólo se lleva a cabo en condiciones de baja concentración de uno de los componentes ó alta concentración del otro componente, ó viceversa. En la figura 6 se tiene una desviación negativa y en la figura 7 se tiene una desviación positiva. En muchos casos conviene aplicar otro modelo matemático en el rango - de las desviaciones, éste modelo es la ley de Henry.

**II.4.- LEY DE HENRY.** - Esta ley puede deducirse a partir de la ecuación de Raoult, al dividir ésta entre la presión total:

$$\frac{P_a}{P_T} = \frac{x_a P_a^{\circ}}{P_T}$$

se había visto que;

$$\frac{P_a}{P_T} = y_a$$

por lo tanto;

$$y_a = x_a \frac{P_a^{\circ}}{P_T}$$

ordenando términos;

$$\frac{y_a}{x_a} = \frac{P_a^{\circ}}{P_T}$$

Si se define a  $K = \frac{y}{x}$  como una constante de equilibrio ó Coeficiente de Distribución, entonces:

$$K = \frac{P_a^o}{P_T} = \frac{y_a}{x_a}$$

por lo tanto;

$$y_a = x_a K_a \dots\dots\dots 5$$

Esta es la Ley de Henry y nos dice que la fracción mol de un componente en la fase gaseosa es igual al producto de su fracción mol en la fase líquida por una constante. En soluciones ideales la Ley de Henry y la de Raoult son idénticas, y la constante de la Ley de Henry para un componente dado es la presión de vapor de ese componente.

II.5.- VOLATILIDAD RELATIVA. - En un sistema binario el componente con la presión de vapor mayor a una temperatura dada, se denomina el componente más volátil, mientras que el que tiene la presión de vapor menor, se denomina el componente menos volátil.

En un sistema binario en donde "a" es el componente más volátil y "b" es el componente menos volátil, y suponiendo que se cumple la Ley de Raoult, entonces se puede establecer el siguiente desarrollo:

$$P_a = x_a P_a^o \dots\dots\dots 6$$

$$P_b = x_b P_b^o \dots\dots\dots 7$$

de la ecuación 3;

$$P_a = y_a P_T \dots\dots\dots 8$$

$$P_b = y_b P_T \dots\dots\dots 9$$

al substituir las ecuaciones 8 y 9 en 6 y 7 se tiene:

$$y_a P_T = x_a \overset{\circ}{P}_a$$

$$y_b P_T = x_b \overset{\circ}{P}_b$$

al dividir éstas dos ecuaciones:

$$\frac{x_a \overset{\circ}{P}_a}{x_b \overset{\circ}{P}_b} = \frac{y_a P_T}{y_b P_T}$$

$$\frac{\overset{\circ}{P}_a}{\overset{\circ}{P}_b} = \frac{y_a x_b}{x_a y_b} = \frac{y_a (1-x_a)}{x_a (1-y_a)}$$

A ésta relación se le denomina la Volatilidad Relativa del componente "a" con respecto a "b" y se expresa de la siguiente manera:

$$\alpha_{ab} = \frac{\overset{\circ}{P}_a}{\overset{\circ}{P}_b} = \frac{y_a (1-x_a)}{x_a (1-y_a)} \dots\dots\dots 10$$

En muchos sistemas ideales a presión constante, la volatilidad relativa varía ligeramente con la temperatura y puede considerarse frecuentemente como constante.

Para un sistema que no sigue la Ley de Raoult, la volatilidad relativa se define como:

$$\alpha_{ab} = \frac{K_a}{K_b} \dots\dots\dots 11$$

El concepto de volatilidad relativa es útil en los cálculos de destilación, ya que indica la facilidad o dificultad de separación de dos líqui--dos; por ejemplo, para el sistema heptano-octano  $\alpha=2.3$ , y para el sistema -

heptano-metilciclohexano  $\alpha = 1.07$ ; de éstos dos sistemas se ha visto que para la separación del primero se requiere de una torre de pocos platos, mientras que para el segundo sistema se requiere de una torre con un gran número de platos. Se puede concluir que conforme aumenta el valor de la volatilidad relativa, aumenta la facilidad de separación de los dos componente y conforme se acerca a la unidad se incrementa la dificultad de separación.

II.6.- AZEOTROPOS.- En muchos sistemas binarios uno de los componentes es -- más volátil que el otro en todo el intervalo de composición, sin embargo hay muchos sistemas en donde un componente es más volátil, que el otro, pero solamente en una porción del intervalo de composición, cuando se tiene un sistema así, se dice que se tiene un azeótropo.

Una mezcla es azeotrópica cuando tiene un vapor en equilibrio que -- tiene la misma composición que el líquido. Para éste tipo de mezclas el Punto de Burbuja y de Rocío son iguales, y la mezcla se vaporiza y se condensa a una misma temperatura, tal como si se tratara de un líquido puro, de ahí -- que a las mezclas azeotrópicas, se les denomina también mezclas de Punto de Ebullición Constante.

Existen sistemas azeotrópicos que hierven a una temperatura inferior al punto de ebullición de cualquiera de los dos componentes puros y, se les denomina Azeótropos de Punto Mínimo de Ebullición, un diagrama temperatura-- composición para estos sistemas es como el de la siguiente figura:

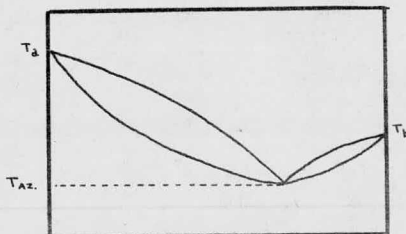


Fig. No. 8



Pero también existen sistemas azeotrópicos que hierven a una temperatura superior al punto de ebullición de cualquiera de los dos componentes puros, y se les denomina Azeótropos de Punto Máximo de Ebullición, un diagrama para éste sistema sería el de la siguiente figura:

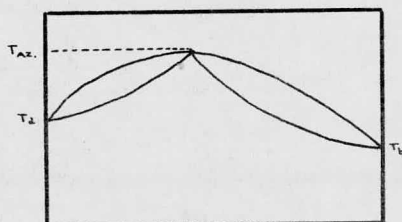
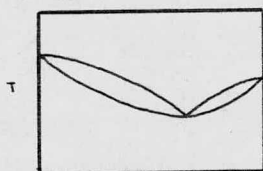


Fig. No. 9

Entre las mezclas binarias existen dos tipos de azeótropos:

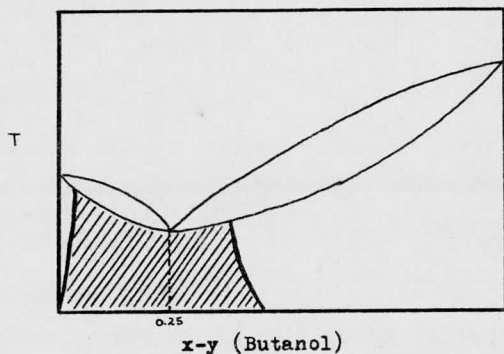
a) AZEOTROPO HOMOGÉNEO.- En éste caso únicamente hay una fase líquida simple, que está en equilibrio con una fase vapor, como ejemplo se tiene el sistema tolueno-butanol:



x-y (tolueno)

Fig. No. 10

b) AZEOTROPO HETEROGÉNEO.- Los azeótropos heterogéneos resultan cuando dos o más fases líquidas, de líquidos parcialmente miscibles ebulLEN, produciendo una fase vapor cuya composición es la misma que la composición promedio de las dos fases líquidas. Un ejemplo es el sistema butanol-agua:



x-y (Butanol)

Fig. No. 11

En la zona achurada el butanol y el agua forman dos fases, ya que en éste - intervalo de composición son parcialmente miscibles, y a 25% de butanol, se tiene el azeótropo heterogéneo en donde se tienen dos fases líquidas y una fase de vapor; una fase líquida es rica en agua y la otra es rica en butanol, y la composición total de las dos fases líquidas es igual a la de vapor.

Para un azeótropo  $x_a = y_a$  y  $x_b = y_b$ , por lo tanto  $\alpha = 1$ , lo cual como se había visto anteriormente, la mezcla no puede ser separada por destilación simple. Para lograr la separación se recurre a los métodos de destilación azeotrópica ó destilación extractiva, también puede romperse el azeótropo, agregando una sal ó destilando a otras presiones, por ejemplo, la siguiente tabla proporciona el efecto de la presión en la composición de la mezcla azeotrópica etanol-agua:

Presión mm Hg	% Agua
14 523.6	7.88
1 451.3	4.75
1 075.4	4.65
760.0	4.40
404.6	3.75
198.4	2.70
129.7	1.30
94.9	0.50
70.0	0.00

Como puede notarse, destilando a una presión de 70 mm Hg la mezcla etanol-agua no presenta zeótropo.

II.7.- DESTILACION.- La destilación es una operación unitaria, que tiene por objeto la separación de los componentes de una mezcla líquida, basándose en sus diferentes volatilidades relativas ó sea, en sus diferentes puntos de ebullición. Esta operación unitaria, ha sido el método generalmente utilizado para la purificación de mezclas líquidas y durante mucho tiempo fué considerada, más bién un arte que una ciencia, en la época contemporánea se han logrado grandes avances en el diseño de equipo y accesorios auxiliares.

La destilación simple consiste fundamentalmente en la vaporización parcial de la mezcla, para obtener un vapor que es recuperado por condensación, los vapores serán más ricos en los componentes más volátiles y el residuo contendrá una mayor concentración de los componentes menos volátiles.

Existen varios tipos de destilación, entre los principales se tiene:

II.7.1.- DESTILACION FLASH.- Este tipo de destilación involucra una reducción súbita en la presión, a través de una válvula y la correspondiente separación del líquido y vapor resultantes; un diagrama del equipo utilizado es el siguiente:

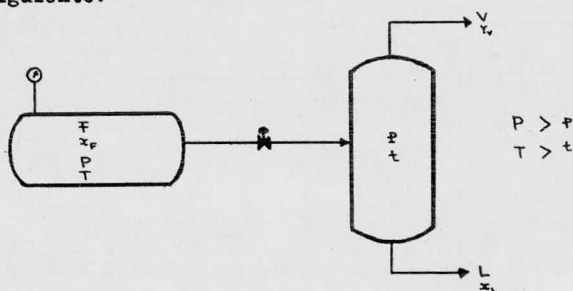


Fig. No. 12

Normalmente la presión  $P$  y la temperatura  $T$  están controladas para mantener la alimentación en el estado líquido; la reducción de la presión  $P$  a la pre

sión p a través de la válvula, provoca que parte de la alimentación pase de la fase líquida a la fase de vapor, ésta operación se lleva a cabo en forma adiabática, o sea que el calor latente de vaporización proviene del calor sensible contenido en los materiales, por lo tanto la temperatura decrece durante el "flasheo".

II.7.2.- RECTIFICACION.- Es sinónimo de fraccionamiento, únicamente que éste término es comunmente usado en la industria petrolera. En la rectificación se lleva a cabo un proceso de destilación en el cual un vapor está en contacto continuo y a contracorriente con una porción del vapor condensado. El condensado que retorna a la columna para lograr éste objetivo, se denomina reflujo. Este proceso asegura un mayor enriquecimiento del vapor en los componentes más volátiles, que el que se podría asegurar con una operación simple de destilación utilizando la misma cantidad de calor. Un diagrama del equipo utilizado para éste tipo de destilación es el siguiente:

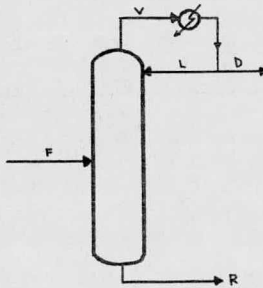


Fig. No. 13

Este equipo trabaja en forma continua y se utiliza generalmente cuando las cantidades a procesar son grandes.

Estas columnas de rectificación pueden ser de platos en cuyo caso se tiene un contacto por etapas, pero también pueden ser empacadas en cuyo caso se tiene un contacto diferencial.

Las columnas de rectificación son comunmente alimentadas cerca del centro de la columna, en tales casos la sección arriba de la alimentación es conocida como sección de enriquecimiento, mientras que la parte inferior de la alimentación es la sección de agotamiento.

Si un líquido es alimentado por arriba de la columna, se tiene una columna de agotamiento, una columna así no requiere que una parte de los vapores que son condensados retornen como reflujo.

II.7.3.- OTROS TIPOS DE DESTILACION.- Existen otros tipos de destilación como la destilación "batch", azeotrópica, extractiva, con arrastre de vapor, al vacío, y se utilizará una u otra dependiendo de las características de la mezcla.

Se pondrá especial énfasis en la destilación "batch", debido a que éste tipo de destilación se utilizó en el aspecto práctico en la presente tesis.

II.8.- DESTILACION "BATCH".- Este tipo de destilación se utiliza cuando la cantidad de material a procesar no es muy grande; las destiladeras "batch" resultan ser las unidades más económicas, para destilar una gran diversidad de mezclas o lotes de pequeña producción. El equipo más sencillo o simple para la destilación "batch" es el de la siguiente figura:

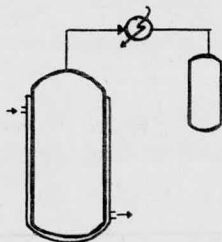


Fig. No. 14

Como se observa en la figura anterior, éste equipo consta fundamentalmente de una olla con provisión de calentamiento, un condensador y un re cibidor.

Inicialmente se alimenta una carga que es la que se desea destilar, se cierra el recipiente y se comienza a calentar, cuando se alcanza la temperatura de burbuja de la mezcla, ésta empezará a ebullición y los vapores que se desprendan estarán más ricos en el componente más volátil, éstos vapores se condensan y pasan a un tanque de almacenamiento. Como la alimentación no es continua, el volumen de destilado va disminuyendo y por lo tanto su composición es variable, en el recibidor ó tanque de almacenamiento, el volumen de destilado va aumentando y por lo tanto su composición también varía constantemente, de ahí que se puedan obtener lotes de diferente composición.

Rayleigh desarrolló una ecuación para la destilación simple "batch", considerando que:

$W$  = Moles de líquido en la olla en cualquier instante.

$dW$  = Cantidad diferencial de moles del líquido que han sido vaporizadas.

$$-y \, dW = -d(Wx)$$

$$-y \, dW = -W \, dx - x \, dW$$

$$W \, dx = y \, dW - x \, dW$$

$$W \, dx = (y-x) \, dW$$

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx}{(y-x)}$$

al integrar:

$$\ln \frac{W}{W_0} = \int_{x_0}^{x_w} \frac{dx}{(y-x)} \dots\dots\dots 12$$

Esta es la ecuación de Rayleigh y su uso involucra una integración gráfica, con la suposición de que el vapor está en equilibrio con el líquido. Valores de  $x$  son seleccionados y sus valores correspondientes de la fase vapor son -

tomados de la curva de equilibrio. Se traza una gráfica del tipo:

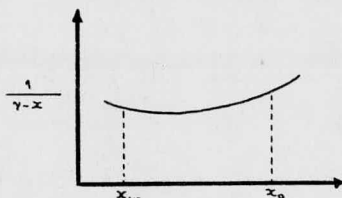


Fig. No. 15

El área bajo la curva es igual a  $\ln(W/W_0)$  en donde  $W$  será el contenido final en la olla de destilación.

**II.8.1.- RECTIFICACION BATCH.**- A través de los años se han llevado a cabo modificaciones considerables y mejoras en los equipos de destilación "batch", en la actualidad las unidades modernas cuentan con una columna o rectificador para lograr una mayor pureza del destilado. Un diagrama de éste equipo es el que se muestra en la siguiente figura:

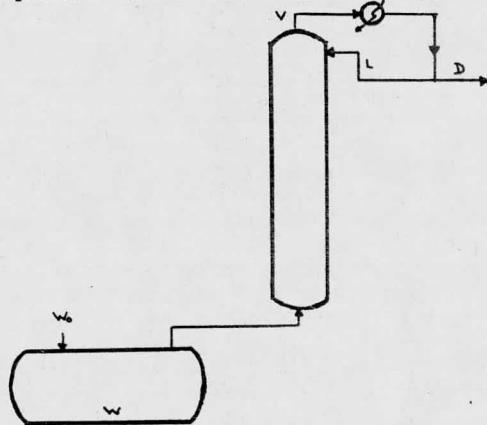


Fig. No. 16

Para llevar a cabo el estudio de la destilación "batch" es necesario considerar las siguientes suposiciones:

- a) Flujo equimolar.- La cantidad de moles de un líquido que pasan por una sección de la columna es la misma cantidad de moles que pasan por cual--

quiera otra sección.

- b) Regla de Trouton.- Una mol de vapor que se condensa puede evaporar una mol de líquido.
- c) Operación Adiabática.- Las pérdidas de calor a todo lo largo de la columna pueden considerarse despreciables.

II.8.2.- REFLUJO MINIMO.- El Reflujo es una de las variables más importantes en el diseño de las columnas, con respecto a la figura No. 16, la relación -- del Reflujo Interno  $R_1 = \frac{L}{V}$  al Reflujo Externo  $R_0 = \frac{L}{D}$ , se puede determinar en la siguiente forma; realizando un balance en el condensador se tiene:

$$V = L + D$$

al dividir entre L:

$$\frac{V}{L} = \frac{L}{L} + \frac{D}{L}$$

al substituir  $R_0$ :

$$\frac{V}{L} = 1 + \frac{1}{R_0} = \frac{1 + R_0}{R_0}$$

por lo tanto:

$$\frac{L}{V} = \frac{R_0}{R_0 + 1} \quad \dots\dots\dots 13$$

o sea que:

$$\boxed{\frac{L}{V} = \frac{(L/D)}{(L/D) + 1}} \quad \dots\dots\dots 14$$

Operando en la misma forma se obtiene que:

$$\boxed{\frac{L}{D} = \frac{L/V}{1 - (L/V)}} \quad \dots\dots\dots 15$$

En la figura 17, se puede observar que la línea de operación es aquella recta que une los puntos D y F.



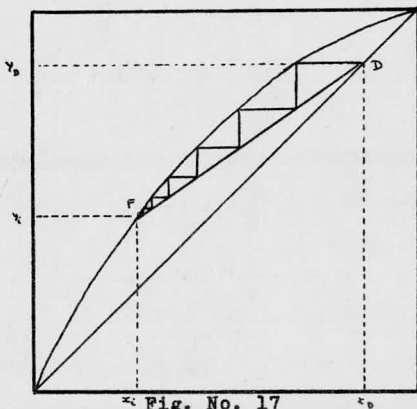


Fig. No. 17

El punto D representa al destilado y se encuentra sobre la diagonal a  $45^\circ$ , debido a que  $x_D = y_D$ . El punto F representa la condición en la olla de destilación con coordenadas  $(x_1, y_1)$ , por lo tanto el Reflujo Mínimo para una mezcla binaria cuya curva de equilibrio es similar a la de la figura anterior, está representado por la pendiente de la Línea de Operación DF. Si se trazan los platos a partir del punto D hasta el punto F, ésto nos conduciría a un número infinito de platos. El Reflujo Mínimo puede entonces determinarse mediante la ecuación:

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\text{Mín}} = \frac{y_D - y_1}{x_D - x_1} \dots\dots\dots 16$$

Frecuentemente se encuentran casos en que la curva de equilibrio presenta una inflexión como se muestra en la figura No. 18. Si la Línea de Operación es trazada de D a F se cruzará la línea de equilibrio, por lo tanto, en éste caso la condición de reflujo mínimo será la pendiente de la línea -- trazada a partir del punto D y que es tangente a la línea de equilibrio en el punto de inflexión, de aquí que:

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\text{Mín}} = \frac{y_D - y_P}{x_D - x_P} \dots\dots\dots 17$$

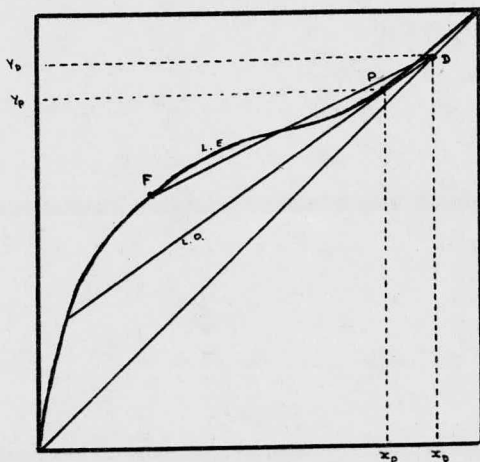


Fig. No. 18

**II.8.3.- RECTIFICACION "BATCH" CON REFLUJO CONSTANTE.**- En éste caso se trazan líneas de operación, con una pendiente ( $L/V$ ) constante, de acuerdo al ra dio de reflujo interno seleccionado, ésto puede verse en la siguiente figura:

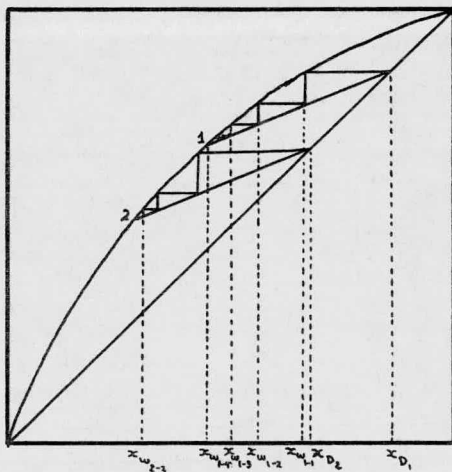


Fig. No. 19

Para cada línea de operación son trazados los platos teóricos empezando en la intersección de la línea de operación con la diagonal.

Si se considera la línea de operación 1;  $x_{w,1-1}$  será la composición de los fondos para una columna de un plato teórico que está operando a un ra

dio de reflujo especificado por la pendiente de la línea de operación 1 y -- que produce un destilado de composición  $x_{D_1}$ ; una columna de 2 platos teóri-- cos puede producir la misma composición en el destilado cuando la composi--- ción de los fondos es de  $x_{w_{1-2}}$ , si se tuvieran 3 platos la composición de -- los fondos sería  $x_{w_{1-3}}$ , y así sucesivamente.

Si se considera la línea de operación 2;  $x_{D_2}$  será la composición del destilado destilado de la línea de operación 2 y la composición de los fon-- dos para una columna que cuenta con 3 platos será  $x_{w_{2-3}}$ .

Con respecto a la figura No. 16 se tiene:

$$dD = - dW$$

Si se realiza un balance para el componente más volátil:

$$x_D dD = d(W x_w)$$

Substituyendo para dD y diferenciando:

$$- x_D dD = W dx_w + x_w dW$$

$$-\frac{dW}{W} = \frac{dx_w}{x_D - x_w}$$

al integrar:

$$\ln \frac{W_0}{W} = \int_{x_0}^{x_w} \frac{dx_w}{x_D - x_w} \dots\dots\dots 18$$

La resolución de ésta ecuación involucra una integración gráfica, para lo -- cual se prepara una tabla que contenga como columnas;  $x_D$ ,  $x_w$ ,  $(x_D - x_w)$  y ---  $1/(x_D - x_w)$ , a partir de ésta tabla se traza una gráfica de  $1/(x_D - x_w)$  contra -  $x_w$  como se muestra en la siguiente figura:

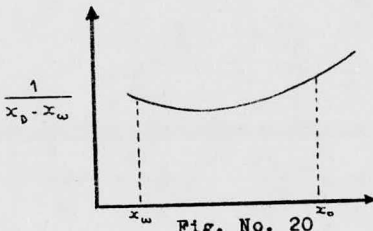


Fig. No. 20

El área bajo la curva será  $\ln(W_0/W)$ , como se conoce  $W_0$  entonces se puede determinar  $W$ . Una vez calculado  $W$ , un balance total del componente -- más volátil proporcionará la composición promedio del destilado:

$$W_0 x_o - W x_w = D \bar{x}_D = (W_0 - W) \bar{x}_D$$

por lo tanto:

$$\bar{x}_D = \frac{W_0 x_o - W x_w}{W_0 - W} \dots\dots\dots 19$$

La solución de problemas con reflujo constante requiere un cálculo de prueba y error, en donde la  $W$  encontrada con la ecuación 18, proporcione en la ecuación 19 un  $\bar{x}_D$  que concuerde con lo especificado.

Por balance de material:

$$V = L + D$$

al dividir entre  $D$ :

$$\frac{V}{D} = \frac{L}{D} + 1$$

puesto que  $R=(L/D)$ , entonces:

$$\frac{V}{D} = R + 1$$

$$D = \frac{V}{R + 1}$$

Si  $D$  y  $V$  se expresan en términos de moles/hora, entonces:

$$W = W_0 - Dt = W_0 - \frac{V}{R+1} (t) \dots\dots\dots 20$$

Si se llama a la integral Q:

$$\int_{x_0}^{x_w} \frac{dx_w}{x_D - x_w} = Q$$

entonces de las ecuaciones 18 y 20:

$$\frac{W_0}{W_0 - \frac{V t}{R+1}} = e^Q$$

$$t = (R+1) \left( \frac{W_0}{W} \right) \left( \frac{e^Q - 1}{e^Q} \right) \dots\dots\dots 21$$

II.8.4.- RECTIFICACION "BATCH" CON REFLUJO VARIABLE.- En la operación de una columna "batch" bajo condiciones de reflujo variable, la cantidad de reflujo que retorna a la columna se debe de ir incrementando para mantener constante la composición del destilado. Para los cálculos a reflujo variable el diagrama que se utiliza es el de la siguiente figura:

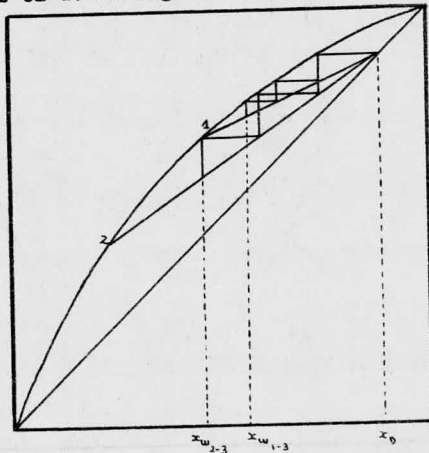


Fig. No. 21

Las líneas de operación son trazadas con pendientes diferentes, pero todas - ellas pasan a través de la composición del destilado  $(x_D, y_D)$ .

Si se considera el cálculo para una columna de 3 platos que opera -- con un reflujo, que se representa con la línea de operación 1, tendrá en los fondos una composición  $x_{w1-3}$ , si se cambia el reflujo, al representado por - la línea de operación 2, entonces la composición de los fondos será  $x_{w2-3}$ , y así sucesivamente.

Para el reflujo variable Bogart realizó el siguiente desarrollo:

$$D = V - L \dots\dots\dots 22$$

$$dD = - dW$$

$$dD = \left[ 1 - (L/V) \right] dV = - dW \dots\dots\dots 23$$

un balance para el componente más volátil será:

$$W x_w - W x_D = W_0 x_0 - W_0 x_D$$

$$W = \frac{W_0(x_D - x_0)}{(x_w - x_D)}$$

al diferenciar se obtiene:

$$- dW = W_0 \frac{(x_D - x_0)}{(x_D - x_w)^2} dx \dots\dots\dots 24$$

al substituir la ecuación 23 en la 24 se tiene:

$$\left( 1 - \frac{L}{V} \right) dV = W_0 \frac{(x_D - x_0)}{(x_D - x_w)^2} dx$$

por lo tanto la cantidad de vapor total será:

$$\bar{V} = W_0 (x_D - x_0) \int_{x_0}^{x_w} \frac{dx}{(x_D - x_w)^2 (1 - L/V)} \dots\dots\dots 25$$

Puesto que  $\bar{V} = V t$ , entonces:

$$t = \frac{W_0}{V} (x_D - x_0) \int_{x_0}^{x_w} \frac{dx}{(x_D - x_w)^2 \left(1 - \frac{L}{V}\right)} \dots\dots\dots 26$$

y por balance de material se encuentra que:

$$W_0 - W = W_0 \frac{(x_0 - x_w)}{(x_D - x_w)} \dots\dots\dots 27$$

La resolución de los problemas con reflujo variable también involucra una integración gráfica para lo cual será necesario hacer una tabla que contenga como columnas;  $L/V$ ,  $x_w$ ,  $(x_D - x_w)$ ,  $(x_D - x_w)^2$ ,  $1 - (L/V)$ ,  $1 - (L/V) [(x_D - x_w)^2]$  y  $1 / [1 - (L/V)] (x_D - x_w)^2$ . Una gráfica de éste último término contra  $x_w$  está mostrado en la siguiente figura:

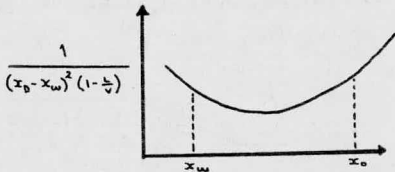


Fig. No. 22

Debe hacerse notar que el tiempo "t" de destilación en los dos casos, tanto en la operación a reflujo constante como a reflujo variable, se refiere únicamente al tiempo de separación real y que no incluye el tiempo de carga, calentamiento, estabilidad de la columna, corte de cabezas y colas, ni paro de la operación.

C A P I T U L O   I I I

GENERALIDADES DE  
LA MEZCLA PROBLEMA

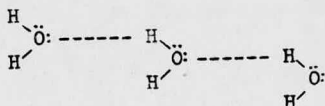


III.- GENERALIDADES DE LA MEZCLA PROBLEMA.- Como se mencionó en un principio, la mezcla agua-alcohol isopropílico es una mezcla que se obtiene en un proceso industrial de los Laboratorios Syntex y cuya recuperación es el objetivo de la presente tesis. Para poder atacar el problema es necesario conocer algunas de las propiedades físicas y químicas de los dos componentes, y en base a ellas se abordará el problema para obtener el Alcohol Iso propílico Absoluto.

AGUA.- Es el elemento más abundante de la Naturaleza y entre sus principales propiedades se tiene:

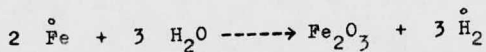
FORMULA	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$
PESO MOLECULAR	18 g/g-mol
DENSIDAD	1.0000 g/ml
COLOR	INCOLORO
OLOR	INODORO
PUNTO DE FUSION	3.82°C
PUNTO DE EBULLICION	100°C 760 mm Hg 94°C 632 mm Hg
SOLUBILIDAD EN ALCOHOL	$\infty$

Su relativo alto punto de ebullición se debe a que en su molécula - tiene dos átomos de hidrógeno unidos al oxígeno que es un elemento fuertemente electronegativo, que origina puentes de hidrógeno entre las moléculas.

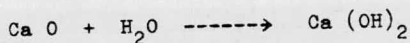


Es un gran disolvente y ésta propiedad se debe a su estructura molecular, disuelve todas las sales de los metales alcalinos.

El agua actúa sobre ciertos metales liberando hidrógeno y formando óxidos:



También reacciona con los óxidos para formar hidróxidos:



ALCOHOL ISOPROPILICO.- Es un disolvente que se utiliza mucho en la industria farmacéutica y entre sus principales propiedades se tiene:



PESO MOLECULAR 60 g/g-mol

DENSIDAD 0.7854 g/ml

COLOR INCOLORO



El hecho de que los dos componentes de la mezcla formen puentes - de hidrógeno entre sí, y su relativa cercanía en sus puntos de ebullición, son unas de las causas de que formen una mezcla azeotrópica, por lo tanto el primer paso para poder purificar la mezcla será la obtención del azeótropo.

C A P I T U L O I V

METODOS PARA LA DETERMINACION  
DEL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO LI  
QUIDO-VAPOR

#### IV.- METODOS PARA LA DETERMINACION DEL DIAGRAMA DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR.

Existen varios métodos para obtener el diagrama de equilibrio líquido-vapor como el que se muestra en la figura No. 2, entre los principales se encuentran:

IV.1.- METODO BIBLIOGRAFICO.- Una primera forma y la más sencilla es recurrir a la bibliografía tan extensa, ya existente y en la cual se encuentran tabulados los datos de temperatura y composición del líquido y vapor, para un gran número de mezclas binarias. La desventaja que presenta éste medio es que en su mayoría los datos se encuentran tabulados a la presión de 760 mm de Hg.

IV.2.- MEDIANTE LA ECUACION DE RAULT Y DALTON.- El diagrama líquido-vapor puede determinarse con éstas dos ecuaciones mediante el siguiente desarrollo:

Se había visto que:

$$P_a = x_a \overset{\circ}{P}_a$$

$$P_b = x_b \overset{\circ}{P}_b \dots\dots\dots 28$$

y también que:

$$x_a + x_b = 1$$

$$x_b = 1 - x_a \dots\dots\dots 29$$

al substituir la ecuación 29 en la 28:

$$P_b = (1 - x_a) \overset{\circ}{P}_b$$

al aplicar la Ley de Dalton:

$$x_a \overset{\circ}{P}_a + (1 - x_a) \overset{\circ}{P}_b = P_T$$

$$x_a \overset{\circ}{P}_a + \overset{\circ}{P}_b - x_a \overset{\circ}{P}_b = P_T$$

$$x_a (\overset{\circ}{P}_a - \overset{\circ}{P}_b) = P_T - \overset{\circ}{P}_b$$

y al despejar  $x_a$ :

$$x_a = \frac{P_T - \overset{\circ}{P}_b}{\overset{\circ}{P}_a - \overset{\circ}{P}_b} \dots\dots\dots 30$$

de la ecuación 3:

$$y_a = \frac{P_a}{P_T}$$

al substituir la ecuación de Raoult en la ecuación anterior se tiene:

$$y_a = \frac{x_a \overset{\circ}{P}_a}{P_T} \dots\dots\dots 31$$

Haciendo uso de las ecuaciones 30 y 31 se puede determinar el diagrama temperatura-composición de la siguiente manera; se supone una temperatura  $T$  y se acude a las gráficas de presión de vapor para encontrar  $\overset{\circ}{P}_a$  y  $\overset{\circ}{P}_b$ , como la  $P_T$  es conocida entonces todos éstos datos se substituyen en la ecuación 30, obteniéndose así el valor de  $x_a$ , posteriormente éste valor se substituye en la ecuación 31 y se obtiene el valor de  $y_a$ . De ésta manera la temperatura supuesta  $T$ , será el Punto de Burbuja de la mezcla líquida de composición  $x_a$  y al mismo tiempo será el Punto de Rocío de la mezcla de vapor de composición  $y_a$ . Este cálculo se repite con otras  $T$  supuestas, que deben estar entre los puntos de ebullición de los dos componentes puros, y así se obtendrán los datos necesarios para poder trazar el diagrama temperatura-composición. La restricción que presenta éste método estriba en que no siempre se encuentran gráficas de presión de vapor para todos los compuestos.

IV.3.- MEDIANTE LA ECUACION DE HENRY.- Si se hace uso de la Ley de Henry, - también se puede determinar el diagrama de equilibrio líquido-vapor mediante la determinación de los Puntos de Burbuja y de Rocío de una mezcla a diferentes composiciones.

IV.3.1.- DETERMINACION DEL PUNTO DE BURBUJA.- Para determinar el Punto de Burbuja de una mezcla líquida que contiene  $x$  moles del componente "a" ( $x_a$ ) y  $x$  moles del componente "b" ( $x_b$ ), y haciendo uso de la Ley de Henry, se tiene:

Para el componente "a"; 
$$y_a = K_a x_a$$

Para el componente "b"; 
$$y_b = K_b x_b$$

como; 
$$y_a + y_b = 1$$

por lo tanto;

$$\boxed{K_a x_a + K_b x_b = 1} \dots\dots\dots 32$$

Esta ecuación presenta dos incógnitas que son  $K_a$  y  $K_b$ , para resolver la se utiliza el método de Prueba y Error, que consiste en suponer una temperatura de Burbuja  $T_B$ , entonces se recurre a los nomogramas de Coeficientes de Distribución y con la presión total que se conoce, se encuentran determinados valores de  $K_a$  y  $K_b$  los cuales son substituidos en la ecuación 32, si la suma dá UNO entonces la temperatura de Burbuja supuesta es la correcta, - en caso de que dé diferente de UNO se supone otra  $T_B$  y se procede de la misma manera.

IV.3.2.- DETERMINACION DEL PUNTO DE ROCIO.- Para determinar el Punto de Rocío de una mezcla de vapores que contiene "y" moles del componente "a" ( $y_a$ )



y "y" moles del componente "b" ( $y_b$ ) y, utilizando la ecuación de Henry se --  
tiene:

Para el componente "a";

$$x_a = \frac{y_a}{K_a}$$

Para el componente "b";

$$x_b = \frac{y_b}{K_b}$$

como;

$$x_a + x_b = 1$$

entonces;

$$\boxed{\frac{y_a}{K_a} + \frac{y_b}{K_b} = 1} \dots\dots\dots 33$$

Con ésta ecuación y utilizando el método descrito anteriormente, se puede determinar el Punto de Rocío de cualquier mezcla deseada.

La ventaja que presenta éste método es que se pueden determinar diagramas a diferentes presiones, sin embargo presenta la desventaja de que --  
hay poca bibliografía relativa a los Coeficientes de Distribución.

IV.4.- DETERMINACION EXPERIMENTAL.- En algunos casos no se cuenta con datos en la bibliografía ó los que se tienen son a una presión diferente a la ---  
cual se va a operar ó simplemente por la necesidad de obtener datos, es ---  
cuando es necesario llevar a cabo la experimentación, la cual será la forma más real de obtener información para poder trazar el diagrama de equilibrio líquido-vapor.

En el presente caso, como se desconocían los datos de equilibrio para la mezcla agua-alcohol isopropílico a la presión de Cuernavaca, Mor. ---  
(632 mm de Hg.), entonces se procedió a determinar el diagrama temperatura-

composición en forma experimental.

Existen varios métodos para la determinación experimental de las composiciones de equilibrio líquido-vapor, algunos de esos métodos requieren de un equipo complejo y caro, pero también hay métodos que requieren de un equipo relativamente barato y fácil de manejar.

Uno de éstos métodos económicos, utiliza la destiladora hipodérmica cuyo diagrama se muestra en la siguiente figura:

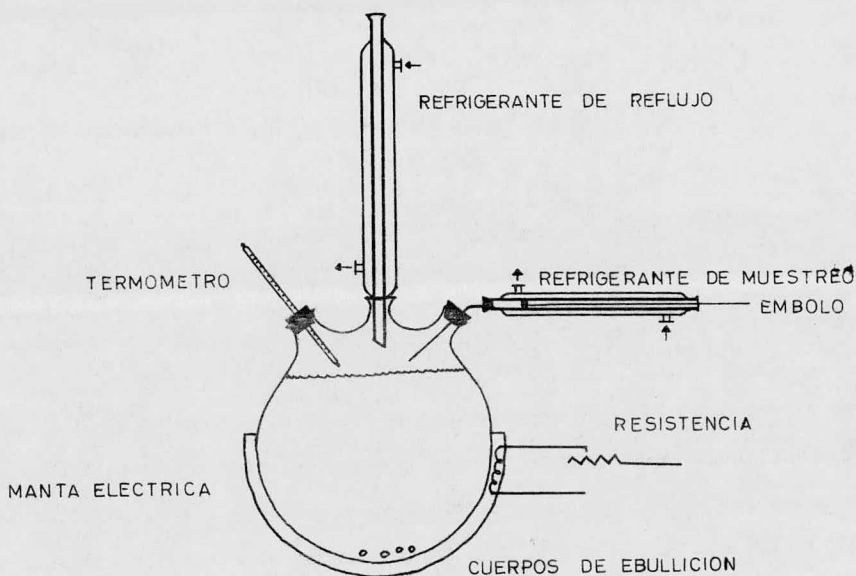


Fig. No. 23

El método consiste en introducir al matraz una mezcla de composición bien conocida, procurando que el nivel del líquido sea alto para tener una cámara de vapores pequeña, ésto es con el fin de que al estar en reflujo la muestra, la cantidad de vapor en equilibrio sea pequeña, dando como resultado el hecho de que la composición en el líquido pueda considerarse prácticamente constante.

A continuación se introduce calor lentamente por medio de una manta

eléctrica hasta mantener un reflujo suave, el medio de enfriamiento para lograr la condensación de los vapores puede ser agua; después de unos 15 minutos de un reflujo suave se procede a muestrear los vapores.

Mediante el refrigerante de muestreo, se mueve el émbolo hacia atrás produciendo vacío con lo cual se logra que los vapores pasen por el tubo capilar y se condensen en el refrigerante, de ésta manera se pueden coleccionar de 3 a 5 ml que son suficientes para hacer el análisis de la muestra. Como la muestra es una mezcla de alcohol isopropílico y agua, basta con determinar el % de agua en la muestra y por diferencia se tendrá el % de alcohol isopropílico; la determinación del % de agua se hizo utilizando el método de Karl Fisher. Después de experimentar con mezclas de diferente composición y realizando tres corridas para cada una, se obtuvieron los promedios, los resultados finales fueron:

<u>MEZCLA LIQUIDA</u>		<u>MEZCLA VAPOR</u>		<u>TEMPERATURA</u> °C
<u>% Peso</u>		<u>% Peso</u>		
<u>Isopropanol</u>	<u>Agua</u>	<u>Isopropanol</u>	<u>Agua</u>	
0	100	0.00	100.00	94.00
5	95	41.50	58.50	89.00
10	90	69.00	31.00	82.00
15	85	75.10	24.90	79.00
25	75	78.35	21.65	77.50
35	65	79.05	20.95	76.50
45	55	81.90	18.10	75.75
55	45	82.30	17.70	75.50
65	35	83.90	16.10	75.25
75	25	84.40	15.60	75.25
85	15	87.60	12.40	75.00
90	10	90.00	10.00	75.00
95	5	92.00	8.00	75.50
98	2	95.35	4.65	76.50
100	0	100.00	0.00	77.50

Con éstos datos podría obtenerse el diagrama de equilibrio líquido-

vapor para la mezcla isopropanol-agua, sin embargo éstos diagramas se acostumb<sup>ran</sup> representar expresando las composiciones de los componentes en fracción mol, por lo tanto para hacer la conversión se tiene lo siguiente:

F A S E   L I Q U I D A :

<u>% Peso</u>		<u>No. de Moles</u>			<u>Fracción Mol</u>	
<u>Isopropanol</u>	<u>Agua</u>	<u>Isopropanol</u>	<u>Agua</u>	<u>Totales</u>	<u>Isopropanol</u>	<u>Agua</u>
0	100	0.0000	5.5500	5.5500	0.0000	1.0000
5	95	0.0833	5.2750	5.3583	0.0150	0.9850
10	90	0.1666	5.0000	5.1666	0.0330	0.9670
15	85	0.2500	4.7200	4.9700	0.0510	0.9490
25	75	0.4165	4.1600	4.5765	0.0900	0.9100
35	65	0.5833	3.6100	4.1933	0.1380	0.8620
45	55	0.7500	3.0590	3.8090	0.1980	0.8020
55	45	0.9166	2.5000	3.4166	0.2680	0.7320
65	35	1.0840	1.9450	3.0290	0.3580	0.6420
75	25	1.2500	1.3900	2.6400	0.4740	0.5260
85	15	1.4166	0.8340	2.2406	0.6290	0.3710
90	10	1.5000	0.5550	2.0550	0.7290	0.2710
95	5	1.5833	0.2780	1.8616	0.8500	0.1500
98	2	1.6333	0.1110	1.7443	0.9360	0.0640
100	0	1.6667	0.0000	1.6667	1.0000	0.0000

F A S E   V A P O R :

<u>% Peso</u>		<u>No. de Moles</u>			<u>Fracción Mol</u>	
<u>Isopropanol</u>	<u>Agua</u>	<u>Isopropanol</u>	<u>Agua</u>	<u>Totales</u>	<u>Isopropanol</u>	<u>Agua</u>
0.00	100.00	0.0000	5.5500	5.5500	0.0000	1.0000
41.50	58.50	0.6925	3.2500	3.9425	0.1755	0.8245
69.00	31.00	1.1500	1.7220	2.8720	0.4010	0.5990
75.10	24.90	1.2520	1.3830	2.6350	0.4750	0.5250
78.35	21.65	1.3010	1.2030	2.5040	0.5201	0.4799
79.05	20.95	1.3180	1.1650	2.4830	0.5300	0.4700
81.90	18.10	1.3650	1.0050	2.3700	0.5760	0.4240
82.30	17.70	1.3720	0.9820	2.3540	0.5820	0.4180
83.90	16.10	1.3990	0.8940	2.2930	0.6100	0.3900
84.40	15.60	1.4050	0.8660	2.2710	0.6180	0.3820
87.60	12.40	1.4600	0.6880	2.1480	0.6790	0.3210
90.00	10.00	1.5000	0.5550	2.0550	0.7290	0.2710
92.00	8.00	1.5320	0.4450	1.9770	0.7750	0.2250
95.35	4.65	1.5891	0.2581	1.8472	0.8610	0.1390
100.00	0.00	1.6667	0.0000	1.6667	1.0000	0.0000

Al seleccionar y ordenar las columnas que nos interesan obtenemos la

siguiente tabla final:

T °C	x	y
94.00	0.0000	0.0000
89.00	0.0150	0.1755
82.00	0.0330	0.4010
79.00	0.0510	0.4750
77.50	0.0900	0.5201
76.50	0.1380	0.5300
75.75	0.1980	0.5760
75.50	0.2680	0.5820
75.25	0.3580	0.6100
75.25	0.4740	0.6180
75.00	0.6290	0.6790
75.00	0.7290	0.7290
75.50	0.8500	0.7750
76.50	0.9360	0.8610
77.50	1.0000	1.0000

Con éstos datos ya se pueden obtener los diagramas tanto de Temperatura-Composición como  $x-y$ , que son los que se muestran en las siguientes figuras:

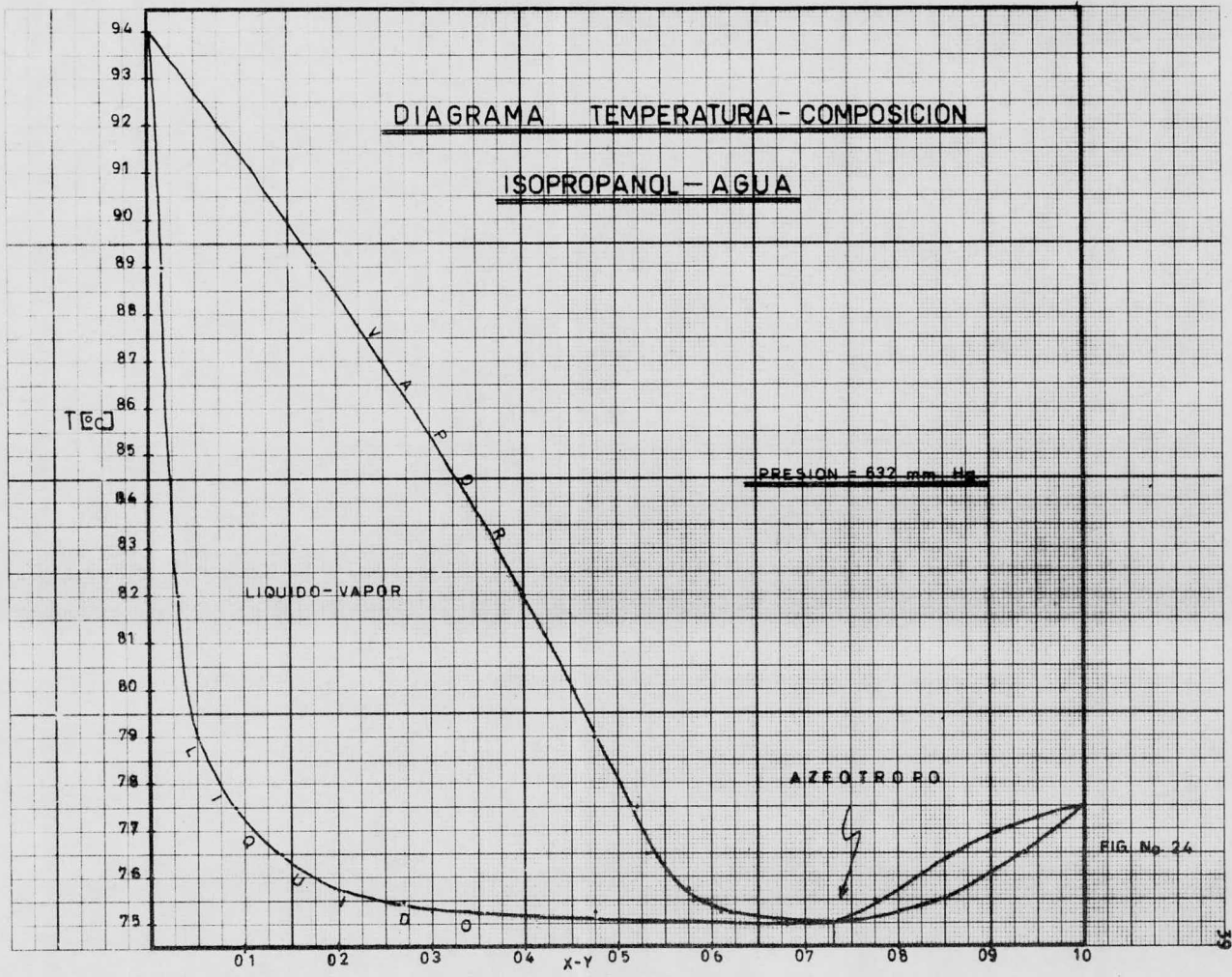


FIG. No. 24

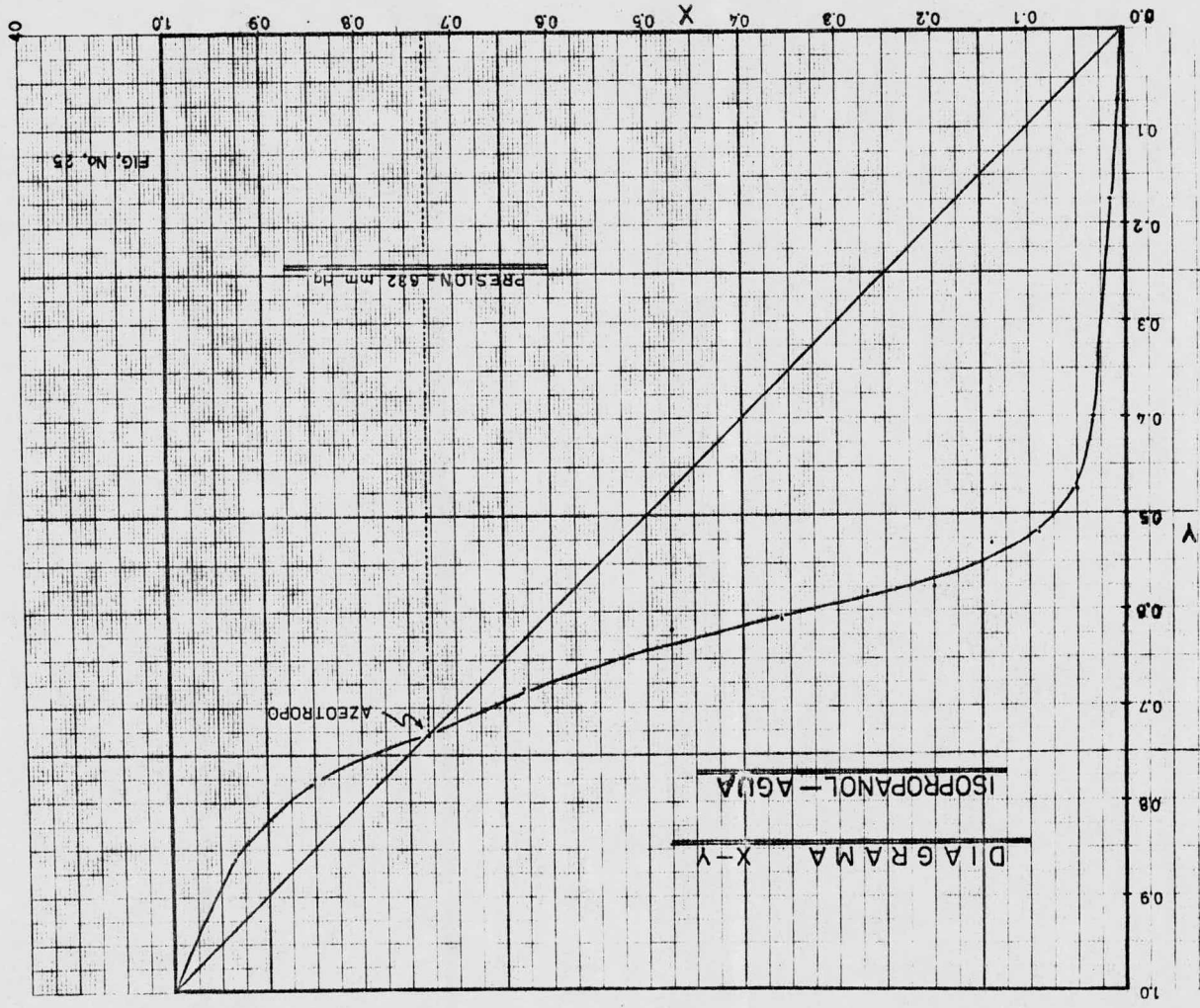


FIG. No. 25

C A P I T U L O V

O B T E N C I O N D E L  
A Z E O T R O P O



V.- OBTENCION DEL AZEOTROPO.- La obtención de un azeótropo ó de un líquido - 100 % puro por destilación, involucra la utilización de una columna con un - número infinito de platos, esto se debe a que en los dos casos la línea de e equilibrio en un diagrama x-y, cruza la diagonal de  $45^{\circ}\text{C}$ .

De la Fig. No. 24 se puede observar que la mezcla agua-alcohol iso-- propílico presenta un azeótropo cuya composición es de 0.729 de isopropanol y 0.271 de agua, por lo tanto al hablar del azeótropo nos referiremos a una mezcla cuya composición está muy cercana a 0.729 de isopropanol; para el pre sente trabajo se ha seleccionado una mezcla cuya composición es de 0.715 de isopropanol y 0.285 de agua.

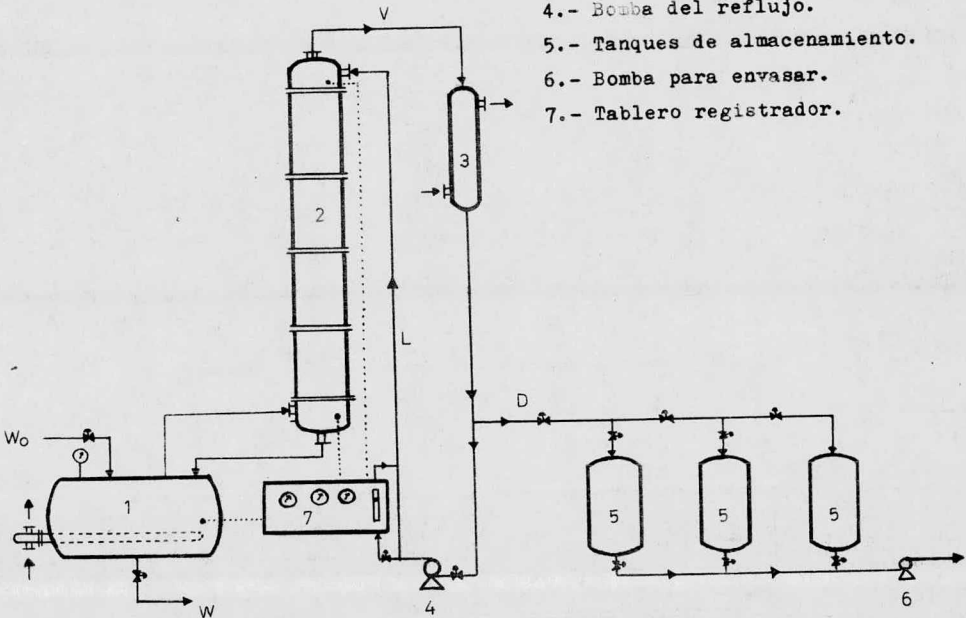
El problema que se presenta es ver si es posible obtener un azeótropo (0.715 Isopropanol y 0.285 Agua), a partir de una mezcla cuya composición es de 50% en peso de alcohol isopropílico y 50% en peso de agua, cuya densidad es de  $0.8905 \left( \frac{\text{kg}}{\text{l}} \right)$ , para lo cual se cuenta con un equipo que consta de una olla con una capacidad de operación de 5000 litros, una columna de 12 platos con una altura de 10 metros y un diámetro de 60 centímetros, un condensador total y tanques de almacenamiento. Todo éste equipo puede trabajar para obte ner una vaporización de la mezcla de 10 moles/h, el diagrama de éste equipo se muestra en la Fig. No. 26.

Con respecto al residuo también se desea especificar que se desea -- llevar hasta una fracción mol de 0.030 de alcohol isopropílico, ya que a és-- tas condiciones, la concentración del alcohol es muy pequeña y puede elimi-- narse en el residuo.

El primer paso será hacer un diagrama que muestre las corrientes y - sus composiciones en unidades consistentes.

La alimentación a la olla será de:

- 1.- Olla de destilación.
- 2.- Columna de destilación.
- 3.- Condensador.
- 4.- Bomba del reflujo.
- 5.- Tanques de almacenamiento.
- 6.- Bomba para envasar.
- 7.- Tablero registrador.



COLUMNA DE DESTILACION

Fig. No. 26

$$W_0 = (5000 \text{ litros}) (0.8905 \text{ kg/l}) = 4452 \text{ kg de mezcla.}$$

y estará integrada por:

$$4452 \text{ kg de mezcla } (0.50) = 2226 \text{ kg de i-OH}$$

$$4452 \text{ kg de mezcla } (0.50) = 2226 \text{ kg de H}_2\text{O}$$

Para expresar éstas cantidades en moles se tiene:

$$\text{Moles de alcohol isopropílico} = 2226 \text{ kg} \left( \frac{1 \text{ mol}}{60 \text{ kg}} \right) = 37.100$$

$$\text{Moles de agua} = 2226 \text{ kg} \left( \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ kg}} \right) = \underline{\underline{123.667}}$$

$$\text{Moles totales en la alimentación} = 160.767$$

$$\text{Fracción mol del alcohol isopropílico} = \frac{37.100}{160.767} = 0.231$$

$$\text{Fracción mol del agua} = \frac{123.667}{160.767} = 0.769$$

$$\underline{\underline{1.000}}$$

Al realizar un balance total:

$$W_o = W + D$$

$$160.767 = W + D$$

$$D = 160.767 - W \dots\dots\dots(a)$$

Al realizar un balance de alcohol isopropílico:

$$(160.767)(0.231) = W(0.030) + D(0.715)$$

$$37.140 = 0.030 W + 0.715 D \dots\dots\dots(b)$$

Si se substituye "a" en "b" se tiene:

$$37.140 = 0.030 W + 0.715(160.767 - W)$$

$$37.140 = 0.030 W + 114.950 - 0.715 W$$

$$0.685 W = 77.81$$

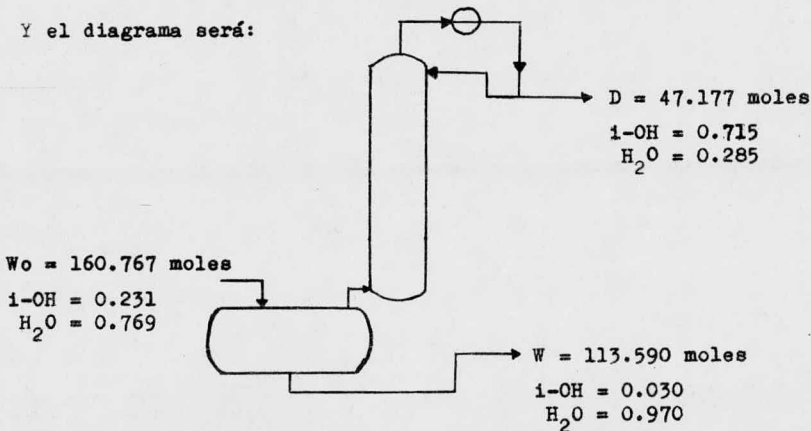
Por lo tanto:

$$W = \frac{77.81}{0.685} = 113.590$$

Al substituir éste valor en la ecuación "a":

$$D = 160.767 - 113.590 = 47.177$$

Y el diagrama será:



A continuación se determinará el reflujo mínimo. Puede observarse en la Fig. No. 27, que si se traza una línea desde el punto D de coordenadas -- (0.715, 0.715) hasta el punto en donde se cruza la línea de equilibrio con la vertical de la composición de la alimentación, punto F (0.231, 0.580), ésta línea cruza la de equilibrio en dos puntos, por lo tanto para determinar el reflujo mínimo se aumenta la pendiente de la línea de operación, manteniendo fijo el punto D, hasta que se haga tangente a la línea de equilibrio en el punto de inflexión, éste punto P tiene de coordenadas (0.550, 0.655) - de aquí que:

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\text{Mfn}} = \frac{y_D - y_P}{x_D - x_P} = \frac{0.715 - 0.655}{0.715 - 0.550} = \frac{0.060}{0.165} = 0.3640$$

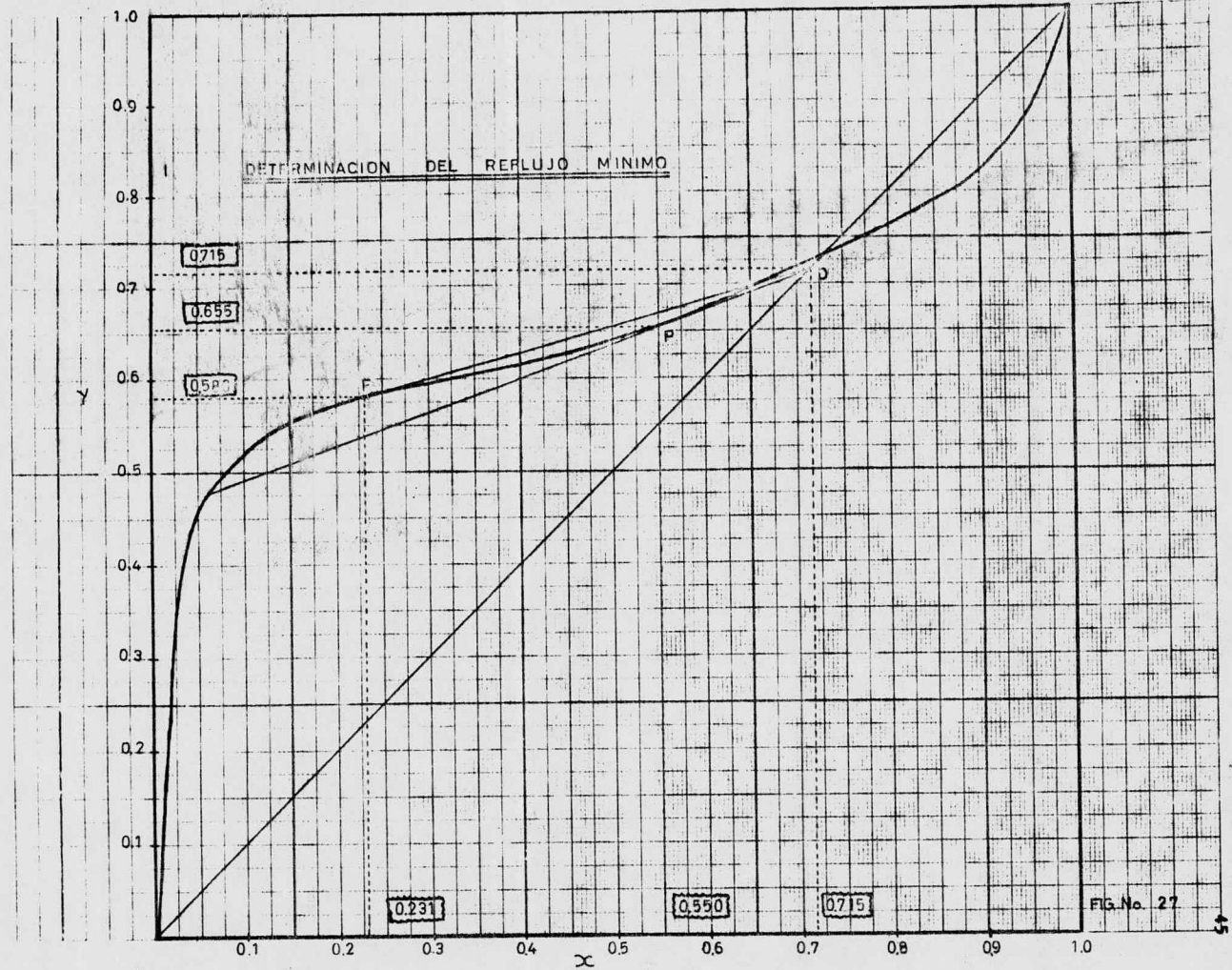


FIG. No. 27

A continuación se determinará teóricamente el tiempo requerido para obtener las 47.177 moles de destilado de composición 0.715 fracción mol de isopropanol. Este cálculo se realizará operando la columna a reflujo constante y a reflujo variable.

V.1.- A REFLUJO CONSTANTE.- Después de realizar cálculos previos se encontró que operando la columna con un reflujo constante de:

$$\frac{L}{V} = 1.1937 \left( \frac{L}{V} \right)_{\text{Mfn.}}$$

$$\frac{L}{V} = 1.1937 (0.3640) = 0.4345$$

puede proporcionar un destilado y composición que concuerda con las especificaciones requeridas.

Esto se puede comprobar de la siguiente manera; utilizando el diagrama x-y se traza una línea de operación de pendiente igual a 0.4345 partiendo de una determinada composición del destilado, se trazan los platos teóricos y se determina la composición del residuo.

Las figuras de la 28 a la 32 muestran la determinación de la composición del residuo para diferentes composiciones del destilado manteniendo constante la línea de operación.

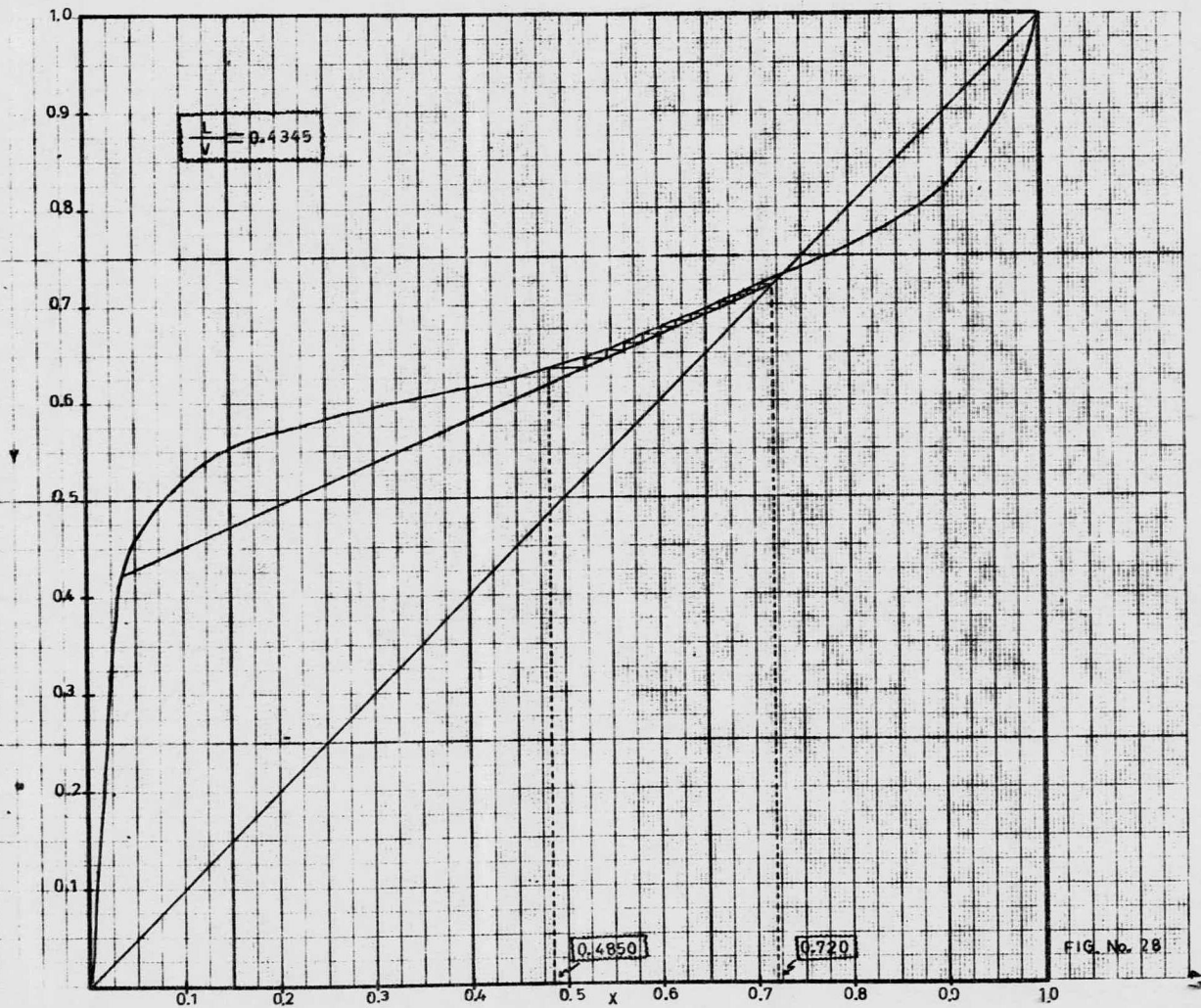


FIG. No. 28

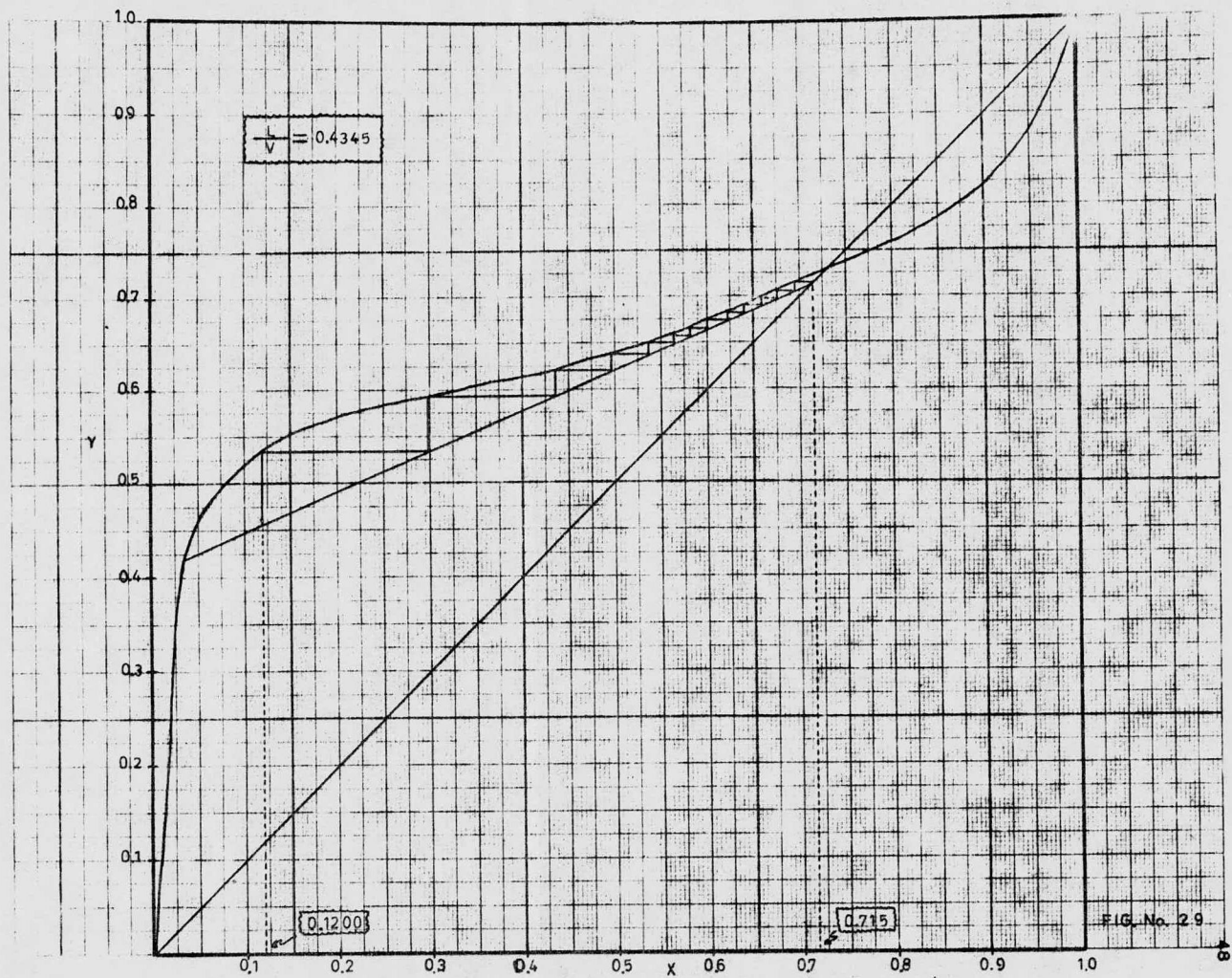


FIG. No. 29



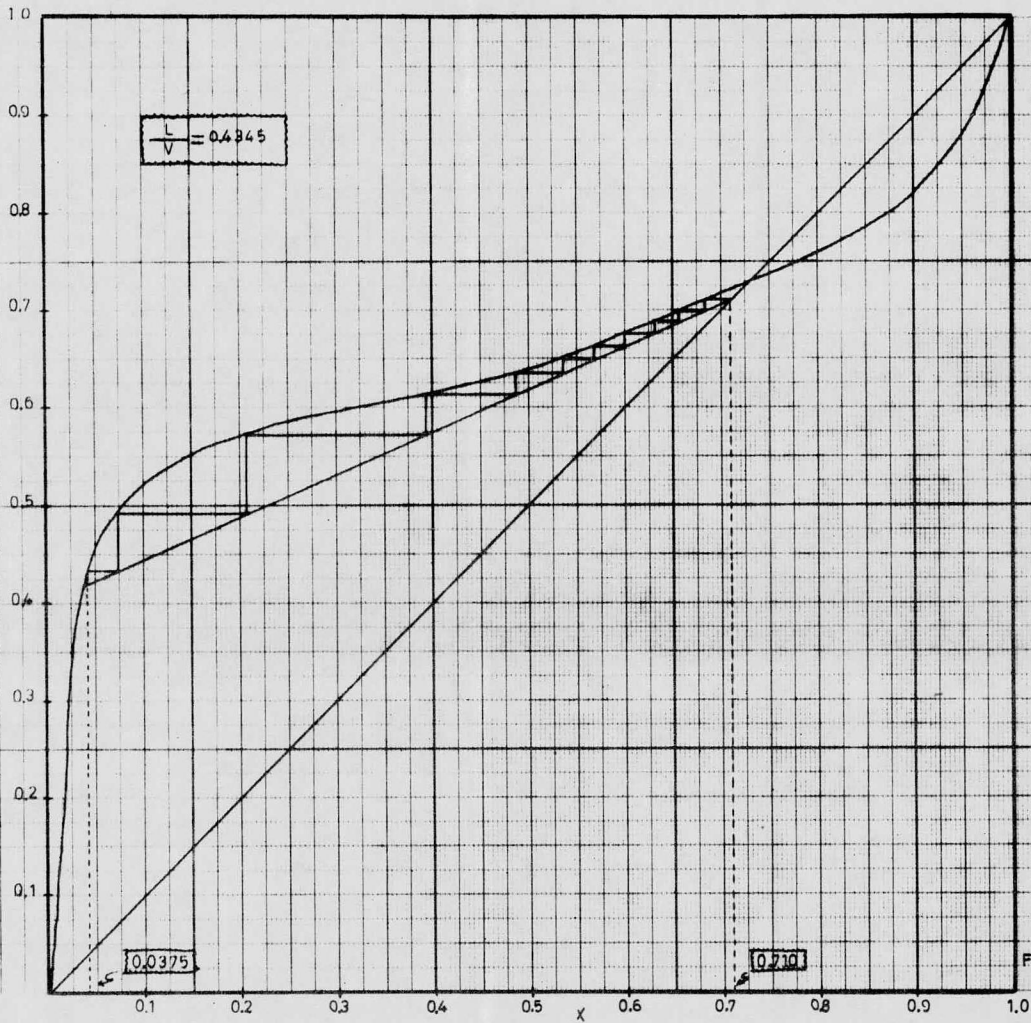
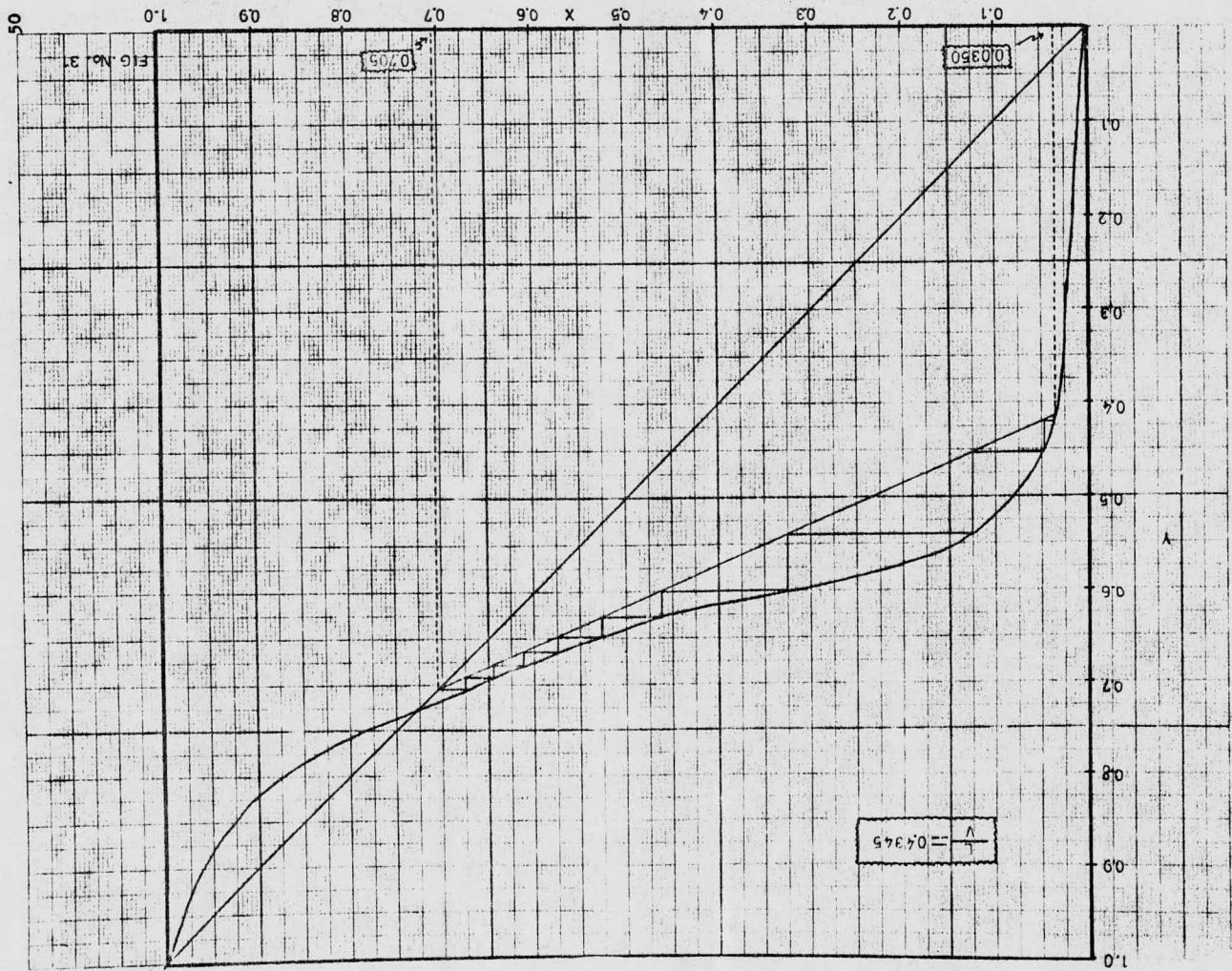


FIG. No. 30



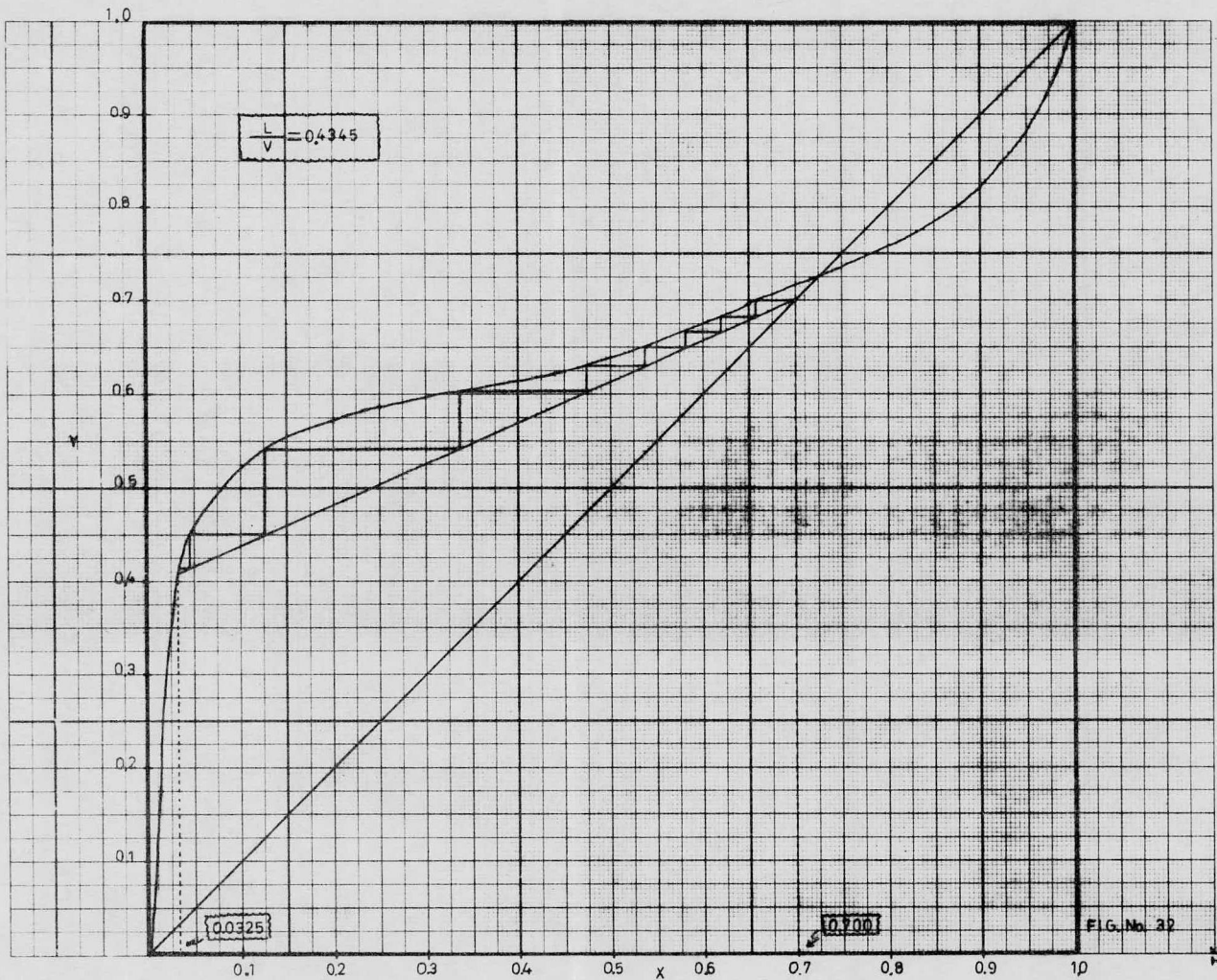


FIG. No. 32

Con los datos obtenidos en las gráficas anteriores, se puede hacer la siguiente tabla:

$x_D$	$x_w$	$(x_D - x_w)$	$\frac{1}{(x_D - x_w)}$
0.720	0.4850	0.2350	4.255
0.715	0.1200	0.5950	1.681
0.710	0.0375	0.6725	1.487
0.705	0.0350	0.6700	1.493
0.700	0.0325	0.6675	1.498

Con éstos datos se puede trazar una gráfica de  $\frac{1}{x_D - x_w}$  contra  $x_w$  como la que se muestra en la Fig. No. 33.

A continuación se supone una  $x_w$  para encontrar una  $W$  que en la ecuación 19 proporcione una  $x_D$  que concuerde con lo especificado.

Suponiendo  $x_w = 0.02$ , se determina el área bajo la curva utilizando la fórmula:

$$A = \Delta x \left( \frac{y_0}{2} + y_1 + y_2 + \dots + \frac{y_n}{2} \right) \dots\dots\dots 34$$

Seleccionando un  $\Delta x = 0.01$  se tiene:

$$A = 0.01 \left( \frac{2.12}{2} + 2.08 + 2.04 + 2.00 + 1.96 + 1.92 + 1.88 + 1.84 + 1.80 + 1.76 + 1.72 + 1.68 + 1.64 + 1.60 + 1.56 + 1.53 + 1.51 + 1.49 + 1.48 + 1.48 + 1.49 + \frac{1.54}{2} \right)$$

$$A = 0.01 (36.29) = 0.3629$$

$$\frac{L}{V} = 0.4345$$

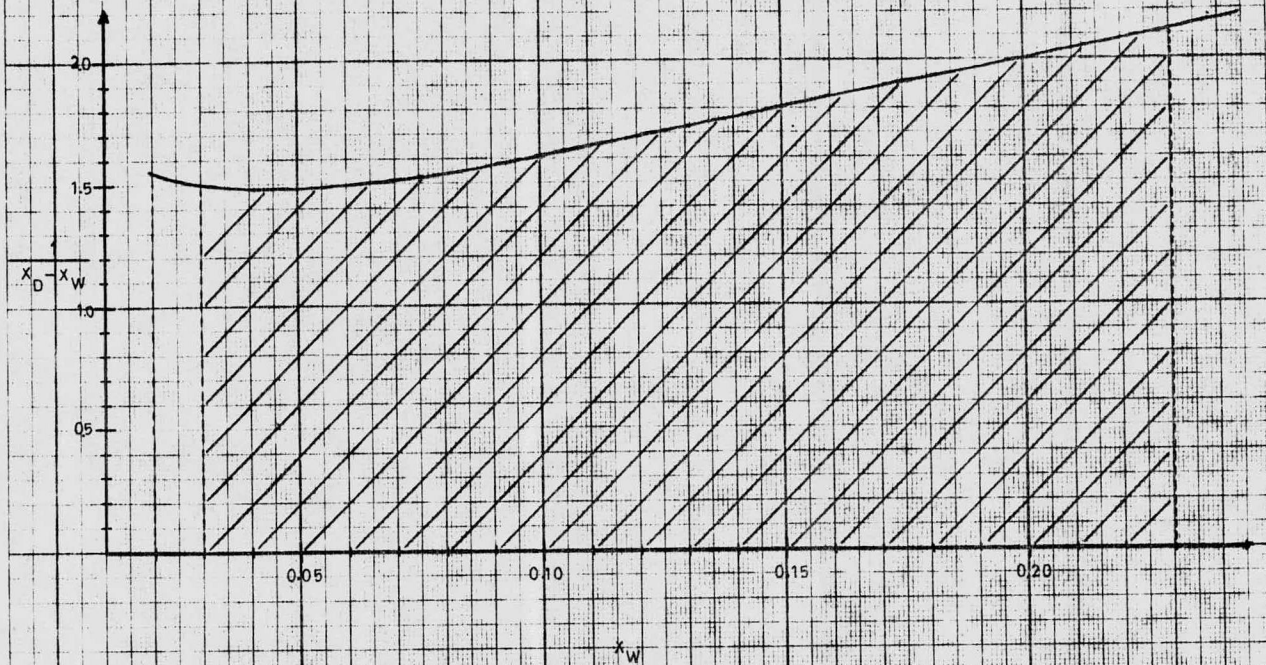


FIG. No. 33

de aquí que:  $\ln \frac{W_0}{W} = 0.3629$

$$\frac{W_0}{W} = 1.439$$

$$W = \frac{160.767}{1.439} = 111.721$$

al substituir éste valor en la ecuación 19 se obtiene:

$$\bar{x}_D = \frac{160.767 (0.231) - 111.721 (0.02)}{160.767 - 111.721} = \frac{34.903}{49.046} = 0.712$$

Este valor está muy cercano a 0.715, pero si suponemos que  $x_w = 0.03$  entonces el área bajo la curva será:

$$A = 0.01 \left( \frac{2.12}{2} + 2.08 + 2.04 + 2.00 + 1.96 + 1.92 + 1.88 + 1.84 + 1.80 + 1.76 + 1.72 + 1.68 + 1.64 + 1.60 + 1.56 + 1.53 + 1.51 + 1.49 + 1.48 + 1.48 + \frac{1.49}{2} \right)$$

$$A = 0.01 (34.78) = 0.3478$$

de aquí que:  $\ln \frac{W_0}{W} = 0.3478$

$$\frac{W_0}{W} = 1.416$$

$$W = \frac{160.767}{1.416} = 113.536$$

al substituir éste valor en la ecuación 19 se obtiene:

$$\bar{x}_D = \frac{160.767 (0.231) - 113.536 (0.03)}{160.767 - 113.536} = \frac{33.731}{47.231} = 0.714$$

Este valor se acerca más al valor especificado, por lo tanto podemos

concluir que el área correcta es 0.3478.

El valor de  $\frac{L}{V} = 0.3478$  corresponde a un R de:

$$R = \frac{0.4345}{1 - 0.4345} = 0.7683$$

Substituyendo los valores conocidos en la ecuación 21 se tiene:

$$t = (R+1) \left( \frac{w_0}{V} \right) \left( \frac{e^Q - 1}{e^Q} \right) = (0.7683 + 1) \left( \frac{160.767}{10} \right) \left( \frac{e^{0.3478} - 1}{e^{0.3478}} \right)$$

$$t = 28.428 \left( \frac{1.417 - 1}{1.417} \right) = 8.37 \text{ h}$$

y la velocidad de destilado será:

$$D = \frac{47.177}{8.37} = 5.64 \text{ moles/h}$$

V.2.- A REFLUJO VARIABLE.- En éste caso se trazan diferentes pendientes de la línea de operación manteniendo constante la composición del destilado. -- Las pendientes de las líneas de operación pueden ser:

$$\begin{aligned} (1.100) (L/V)_{\text{Mín}} &= (1.100)(0.3640) = 0.4004 \\ (1.125) (L/V)_{\text{Mín}} &= (1.125)(0.3640) = 0.4095 \\ (1.150) (L/V)_{\text{Mín}} &= (1.150)(0.3640) = 0.4186 \\ (1.200) (L/V)_{\text{Mín}} &= (1.200)(0.3640) = 0.4368 \\ (1.300) (L/V)_{\text{Mín}} &= (1.300)(0.3640) = 0.4732 \\ (1.400) (L/V)_{\text{Mín}} &= (1.400)(0.3640) = 0.5096 \end{aligned}$$

Para cada uno de éstos valores de L/V se trazan los platos teóricos para de terminar la composición de  $x_w$ , éste procedimiento se encuentra ilustrado en las figuras de la 34 a la 39.

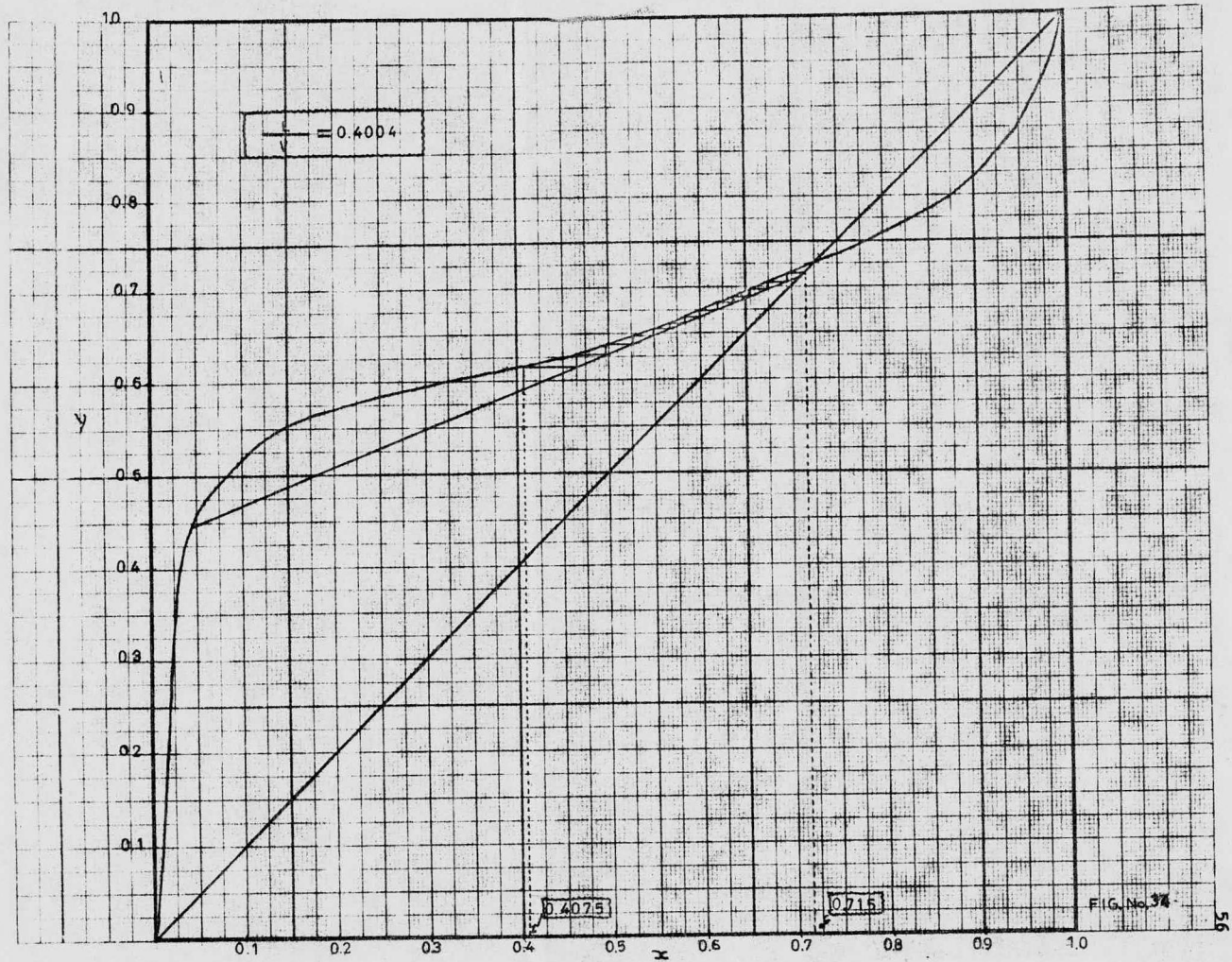


FIG. No. 34



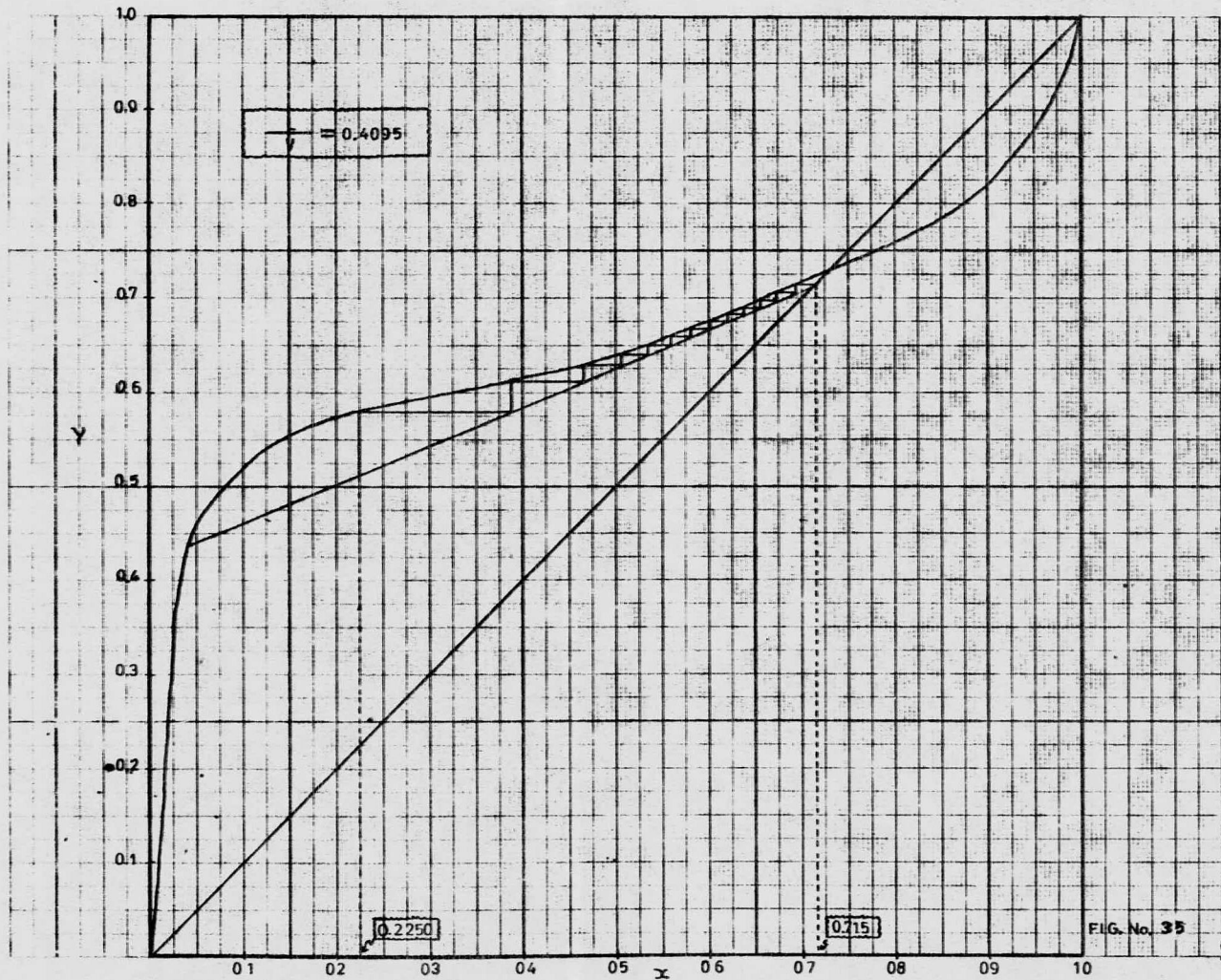
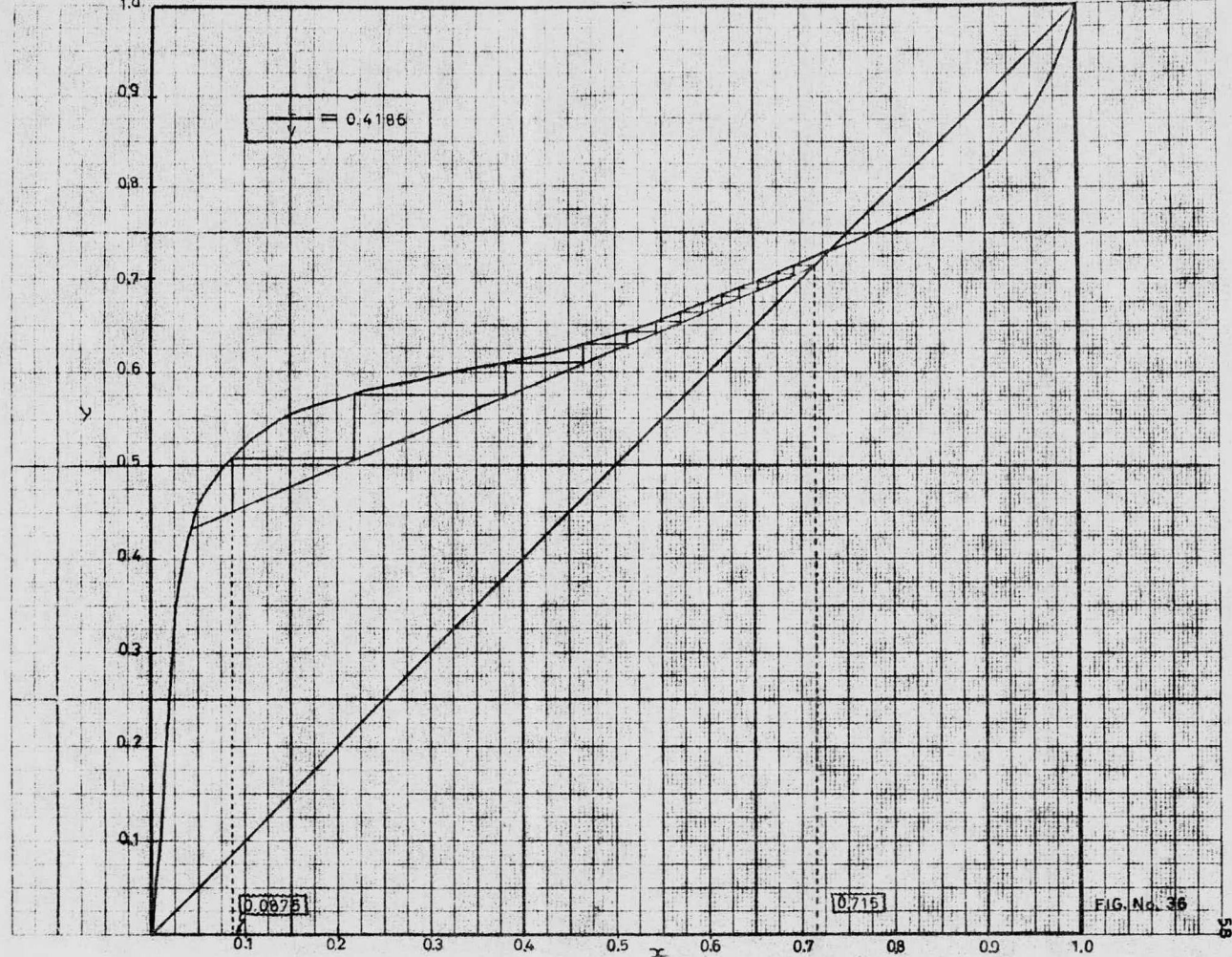


FIG. No. 35



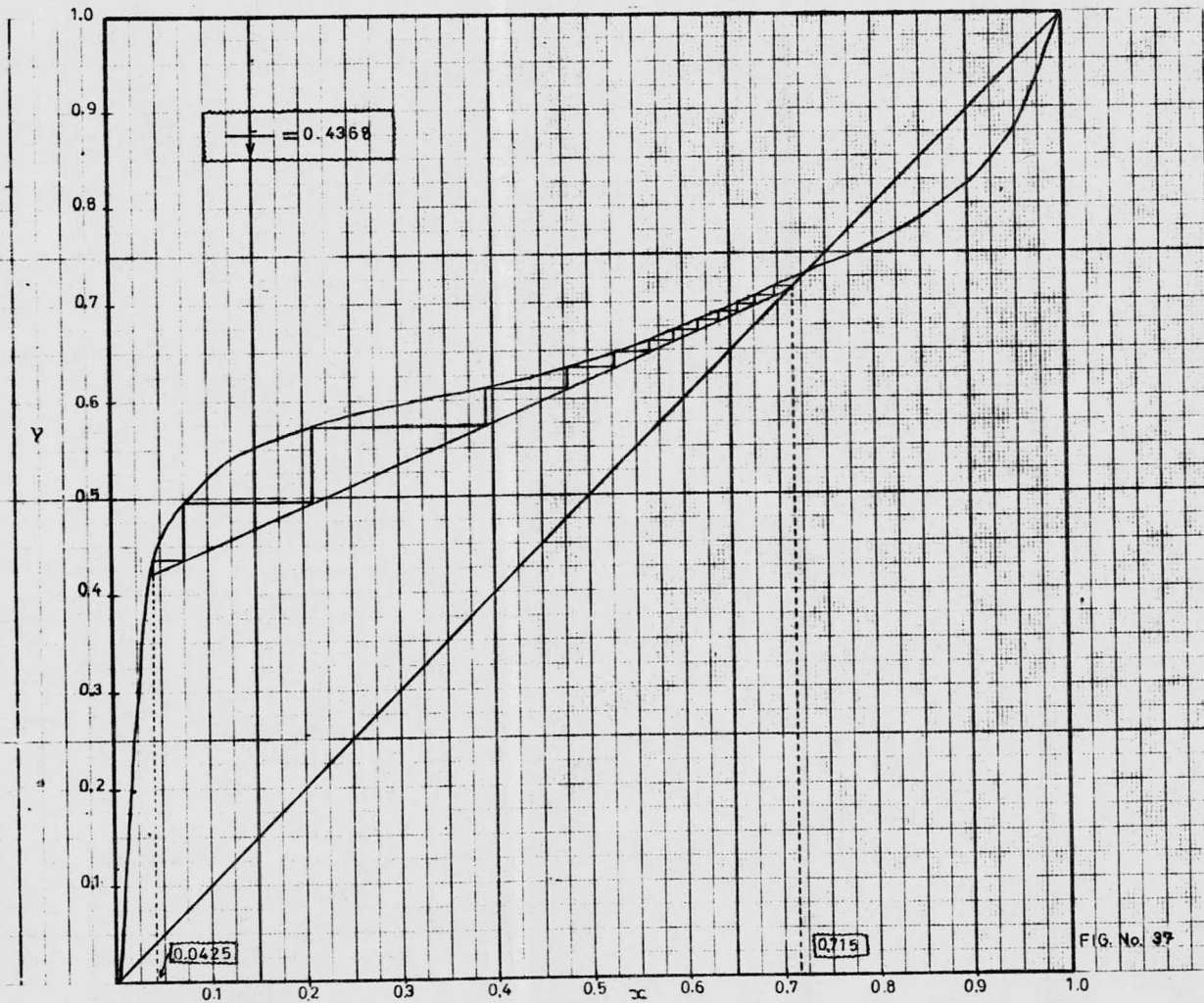


FIG. No. 37

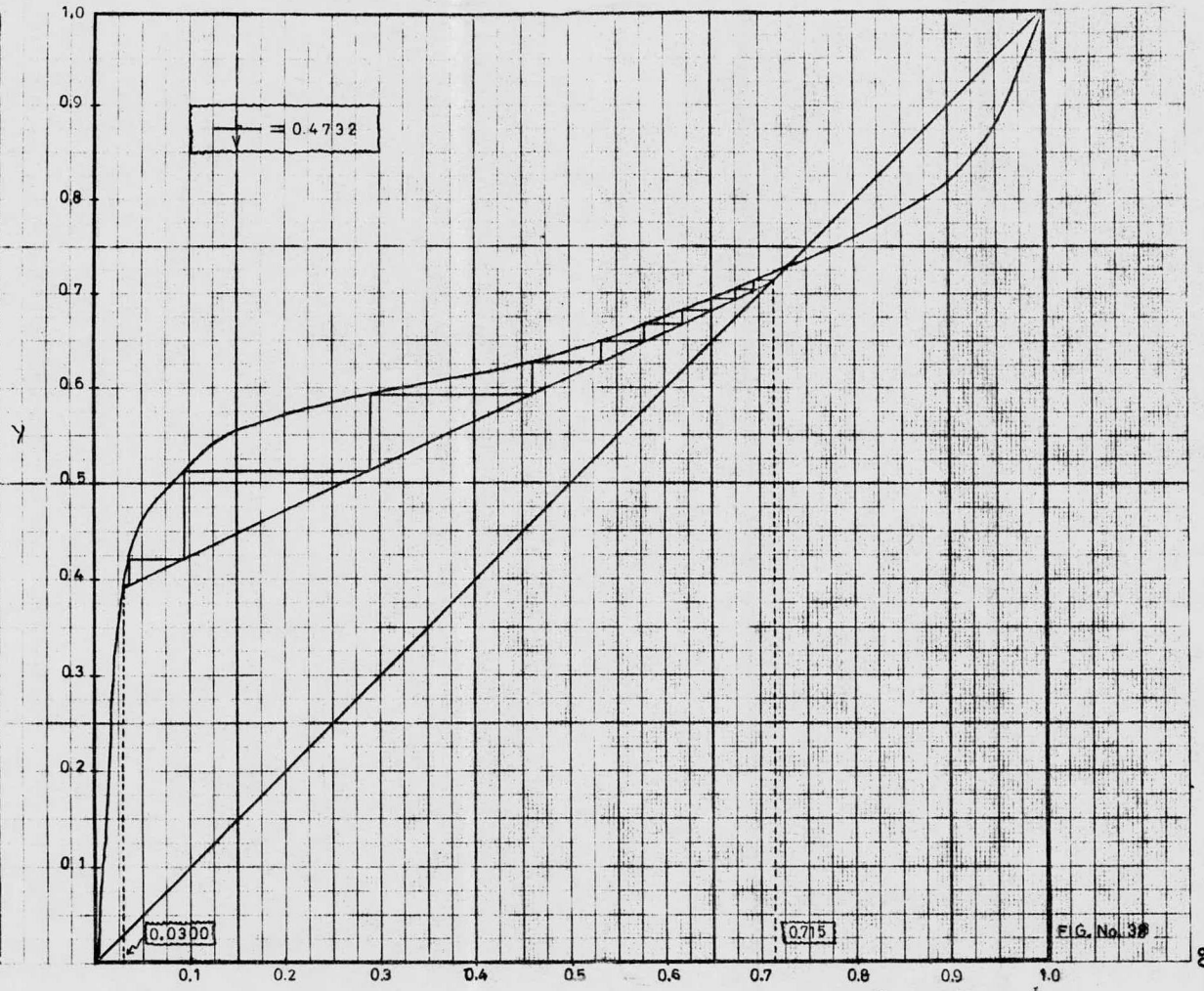


FIG. No. 38

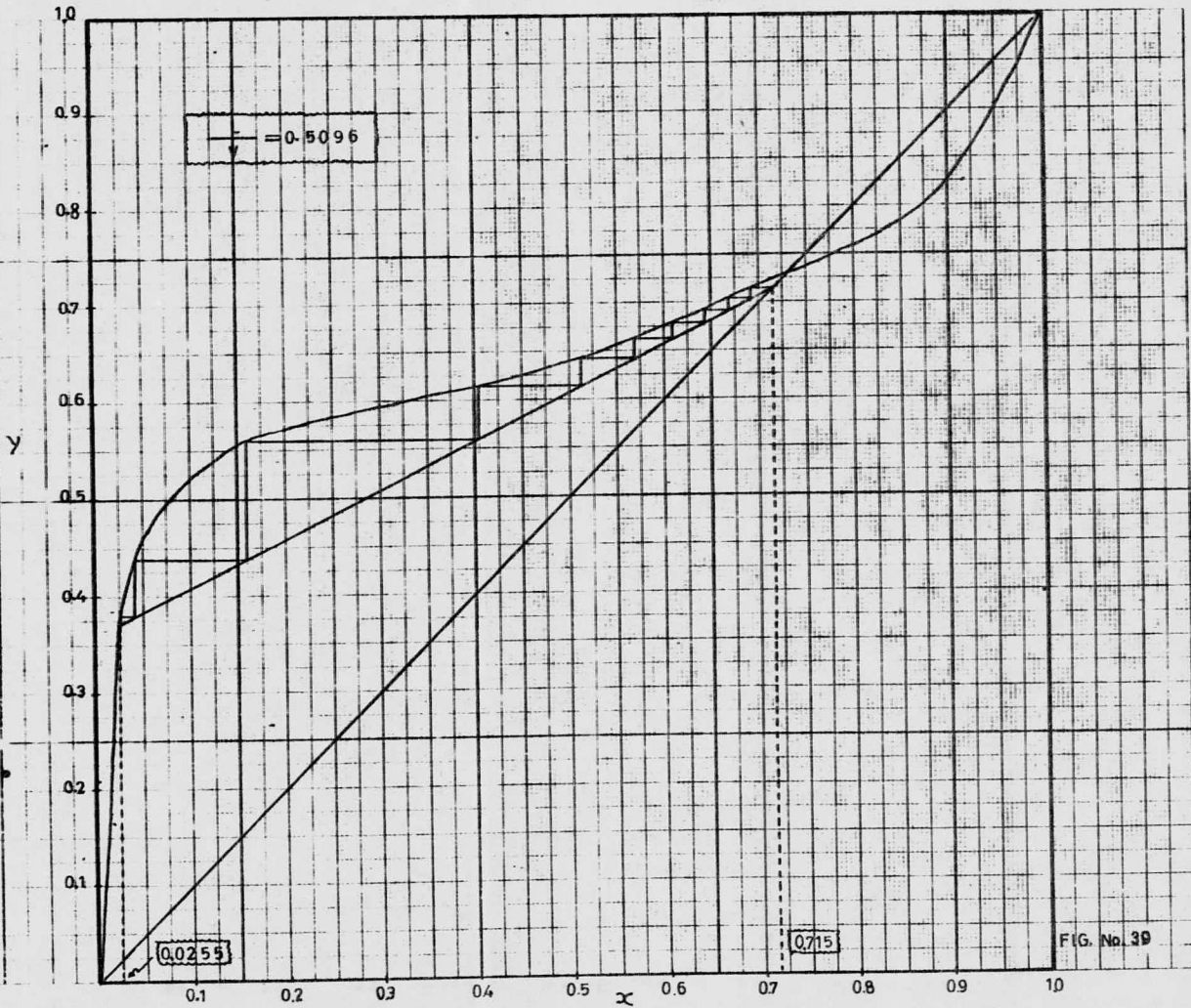


FIG. No. 39

Una vez determinado el valor de  $x_w$ , se procede a hacer la siguiente tabla:

$\frac{L}{V}$	$x_w$	$(x_D - x_w)$	$(x_D - x_w)^2$	$(1 - \frac{L}{V})$	$(1 - \frac{L}{V})(x_D - x_w)^2$	$\frac{1}{(1 - \frac{L}{V})(x_D - x_w)^2}$
0.4004	0.4075	0.3075	0.09456	0.5996	0.0567	17.64
0.4095	0.2250	0.4900	0.24010	0.5905	0.1418	7.05
0.4186	0.0875	0.6275	0.39376	0.5814	0.2289	4.37
0.4368	0.0425	0.6725	0.45226	0.5632	0.2547	3.93
0.4732	0.0300	0.6850	0.46923	0.5268	0.2472	4.05
0.5096	0.0255	0.6895	0.47541	0.4904	0.2331	4.29

A continuación se traza una gráfica de  $\frac{1}{(1-L/V)(x_D-x_w)^2}$  contra  $x_w$  como la que se muestra en la figura No. 40.

A ésta última gráfica se le determina el área bajo la curva entre los límites de 0.231 y 0.030, haciendo uso de la ecuación 34. Seleccionando nuevamente un  $\Delta x = 0.01$  se tiene:

$$A = 0.01 \left( \frac{4.05}{2} + 3.90 + 3.95 + 4.00 + 4.15 + 4.25 + 4.40 + 4.60 + 4.75 + 4.90 + 5.10 + 5.30 + 5.45 + 5.70 + 5.90 + 6.10 + 6.25 + 6.50 + 6.70 + 6.95 + \frac{7.20}{2} \right)$$

$$A = 0.01 (100.875) = 1.009$$

Substituyendo los valores conocidos en la ecuación 26 se tiene:

$$t = \frac{W_0}{V} (x_D - x_0) \int_{x_0}^{x_w} \frac{dx}{(x_D - x_w)^2 (1 - \frac{L}{V})} = \left( \frac{160.767}{10} \right) (0.715 - 0.231) (1.009)$$

$$t = (16.077) (0.484) (1.009) = 7.85 \text{ h}$$

Y el destilado promedio será de:

$$D = \frac{47.177}{7.85} = 6.01 \text{ moles/h}$$

En los dos casos, los litros de azeótropo destilado serán:

$$47.177 \text{ moles totales (0.715)} = 33.732 \text{ moles de i-OH}$$

$$47.177 \text{ moles totales (0.285)} = 13.445 \text{ moles de H}_2\text{O}$$

$$\text{kg de alcohol isopropílico} = 33.732 \text{ moles} \left( \frac{60 \text{ kg}}{\text{mol}} \right) = 2023.92 \text{ kg i-OH}$$

$$\text{kg de agua} = 13.445 \text{ moles} \left( \frac{18 \text{ kg}}{\text{mol}} \right) = 242.01 \text{ kg H}_2\text{O}$$

$$\text{kg TOTALES} = 2265.93$$

$$\text{litros de alcohol isopropílico} = 2023.92 \text{ kg} \frac{\text{litro}}{0.7854 \text{ kg}} = 2576.93 \text{ litros i-OH}$$

$$\text{litros de agua} = 242.01 \text{ kg} \frac{\text{litro}}{1.0000 \text{ kg}} = 242.01 \text{ litros H}_2\text{O}$$

$$\text{litros totales de azeótropo destilados} = 2818.94 \text{ litros.}$$

Como en los dos casos el tiempo de destilación es prácticamente el mismo (8 horas), se decidió obtener el azeótropo a reflujo constante, ya que éste tipo de reflujo es de un control más fácil. Cuando el destilado fuera bajando su concentración se aumentaría el reflujo para volverlo a mantener constante.

En base a lo anterior se procedió a cargar a la olla de destilación 25 tambores (5000 litros) de mezcla 50% en peso de alcohol isopropílico y 50% en peso de agua, se empezó a calentar la olla colocando la columna a reflujo total hasta alcanzar una estabilización, la cual puede observarse a través -

del tablero registrador, en donde los termógrafos que registran las temperaturas de la olla, del fondo de la columna y de la parte superior de la columna, marcan una temperatura constante. A continuación se "descabezaron" 50 litros de destilado para eliminar la posible presencia de impurezas en la mezcla. -- Después se procedió a obtener el azeótropo; a cada tambor que se llenaba (200 litros), se le iba determinando su densidad y así desde el tambor 1 al 13 se determinaron valores que oscilaban entre 0.8100 a 0.8090, pero en el tambor - No. 14, la densidad subió hasta 0.8340 estimándose que ya se estaba destilando una mezcla con un contenido de agua mayor que el del azeótropo especificado. Posteriormente se enfrió y se eliminó el residuo. Los 13 tambores fueron muestreados para obtener una sola muestra representativa que se analizó dando un resultado de 89.60% de isopropanol, 10.40 % de agua y una densidad de ---- 0.8094 g/ml.

La obtención de los 2600 litros se realizó en 12 horas y no en las 8 que teóricamente se habían calculado, ésto lo podemos atribuir al hecho de -- que al llenar cada tambor, para determinar su densidad, la columna se ponía a reflujo total y para volver a regular el flujo de destilado se perdía tiempo.

También en lugar de obtener 2819 litros, solamente se obtuvieron 2600 litros, atribuyéndose la pérdida de 219 litros, a los 50 litros que se descabezaron, a que en el tambor No. 14 se haya recibido algo de azeótropo y después se llenó con una mezcla más rica en agua, y también a las consecuentes - pérdidas por volatilización.



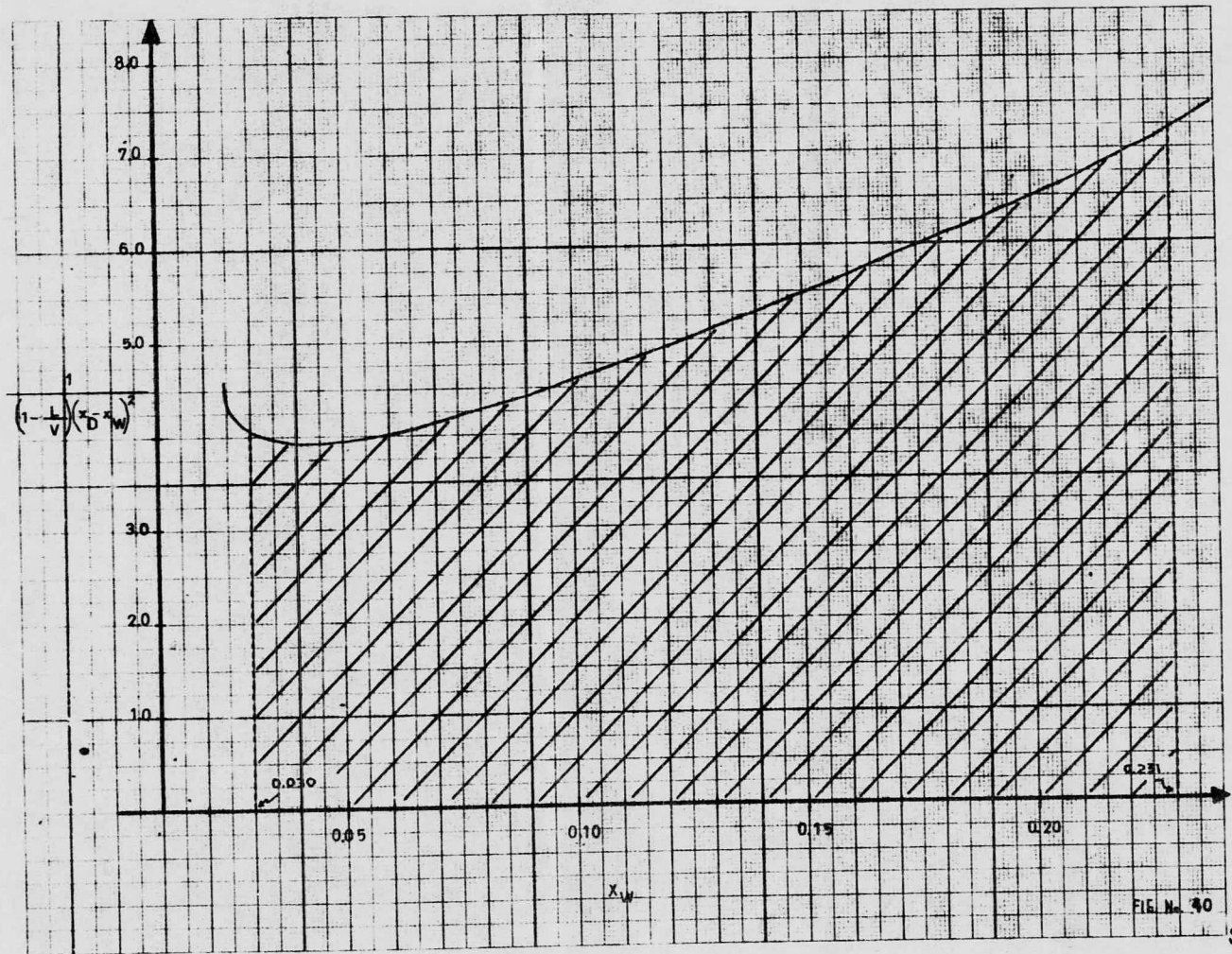


FIG. No. 40

C A P I T U L O V I

TRATAMIENTO CON  
HIDROXIDO DE SODIO

VI.- TRATAMIENTO CON HIDROXIDO DE SODIO.- Una vez que se obtuvo el azeótropo, se trató de secar utilizando algunos desecadores como cloruro de calcio anhidro, óxido de calcio, etc., pero el mejor resultado se obtuvo utilizando el hidróxido de sodio industrial.

El uso del hidróxido de sodio tiene su fundamento en el hecho de -- que como el azeótropo tiene una cantidad relativamente grande de agua, se -- pretende que el hidróxido de sodio sea disuelto por el agua para formar so- luciones, que por su densidad más alta se separa del alcohol isopropílico. De ésta manera se logra extraer el agua, ya que el hidróxido de sodio es po co soluble en isopropanol.

Las densidades desde el azeótropo hasta el alcohol isopropílico an- hidro oscilan entre 0.8026 y 0.7854 g/ml, y las densidades de las solucio- nes de hidróxido de sodio desde 1 al 50% oscilan entre 1.0095 y 1.5253 g/ml a 20°C.

En base a lo anterior, se procedió a hacer pruebas en el laborato- rio, utilizando como base 1250 ml de azeótropo (90% en peso de isopropanol- 10% en peso de agua), éstos se cargaban a una bola de 2 litros y se le adi- cionaba una determinada cantidad de hidróxido de sodio, se calentaba hasta reflujo para disolver la sosa, más tarde se pasaba a un embudo de separa- ción en donde se enfriaba a 20°C y se dejó en reposo durante 30 minutos, -- posteriormente se separaba la capa inferior que era la solución de hidróxi- do de sodio, la capa superior se concentró a sequedad para obtener el "Al- cohol Recuperado" y así conocer la cantidad de hidróxido de sodio que queda ba en la capa superior.

Posteriormente se analizaba el "Alcohol Recuperado" para determinar su contenido de agua; operando en la forma descrita anteriormente, se reali zaron pruebas con diferentes cantidades de hidróxido de sodio y los resulta dos que se obtuvieron fueron:

BASE = 1250 ml. de AZEOTROPO (90% Isopropanol-10% Agua).

20 g. de NaOH

CAPA SUPERIOR	Isopropanol	1135	ml.
	Agua	70	ml.
	NaOH	1.50	g.
CAPA INFERIOR	Isopropanol	15	ml.
	Agua	30	ml.
	NaOH	18.50	g.

ALCOHOL RECUPERADO	
Isopropanol	92.72 %
Agua	7.28 %

40 g. de NaOH

CAPA SUPERIOR	Isopropanol	1137	ml.
	Agua	49	ml.
	NaOH	2.80	g.
CAPA INFERIOR	Isopropanol	13	ml.
	Agua	51	ml.
	NaOH	37.20	g.

ALCOHOL RECUPERADO	
Isopropanol	94.80 %
Agua	5.20 %

60 g. de NaOH

CAPA SUPERIOR	Isopropanol	1139	ml.
	Agua	25	ml.
	NaOH	4.20	g.
CAPA INFERIOR	Isopropanol	11	ml.
	Agua	75	ml.
	NaOH	55.80	g.

ALCOHOL RECUPERADO	
Isopropanol	97.28 %
Agua	2.72 %

80 g. de NaOH

CAPA SUPERIOR	Isopropanol	1140	ml.
	Agua	20	ml.
	NaOH	6.00	g.
CAPA INFERIOR	Isopropanol	10	ml.
	Agua	80	ml.
	NaOH	74.00	g.

ALCOHOL RECUPERADO	
Isopropanol	97.82 %
Agua	2.18 %

100 g. de NaOH

CAPA SUPERIOR	Isopropanol	1142	ml.
	Agua	15	ml.
	NaOH	10.00	g.
CAPA INFERIOR	Isopropanol	8	ml.
	Agua	85	ml.
	NaOH	90.00	g.

ALCOHOL RECUPERADO	
Isopropanol	98.36 %
Agua	1.64 %

Si se grafica la cantidad de hidróxido de sodio utilizada en cada -- prueba contra el % de agua del "Alcohol Recuperado", se obtiene la siguiente gráfica:

DIAGRAMA % AGUA DEL ALCOHOL RECUPERADO — gr. NaOH.

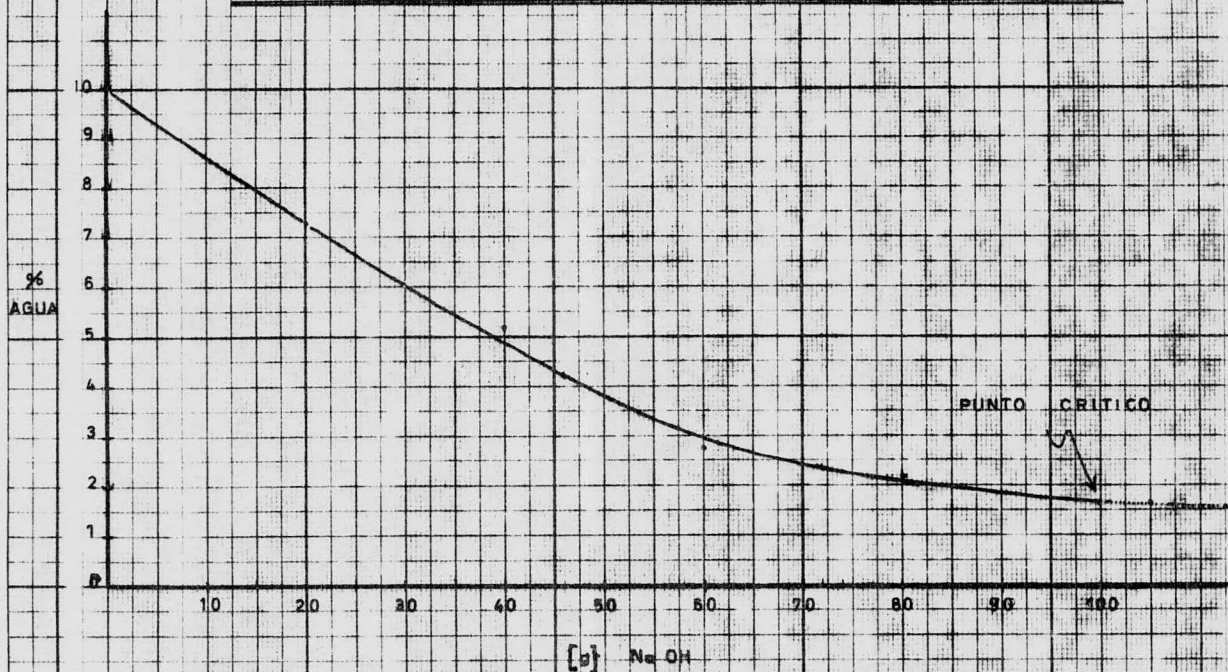


FIG. No. 41

Puede observarse en la figura anterior que conforme se aumenta la cantidad de NaOH que se adiciona al azeótropo, va disminuyendo el contenido de agua del "Alcohol Recuperado". También puede observarse que hay un punto de coordenadas (100, 1.64) al cual se le ha llamado Punto Crítico, y se le ha llamado así porque al adicionar más hidróxido de sodio ya no se disuelve totalmente, además al enfriar a 20°C cristaliza la sosa, haciendo difícil su separación del alcohol. Se realizaron pruebas con 105 y 110 g de hidróxido de sodio y el % de agua del "Alcohol Recuperado" fué de 1.61 % y de 1.58 % respectivamente, por lo cual puede pensarse que con un mayor exceso de sosa, la curva en la gráfica se hace asintótica al eje x (g de NaOH), consecuentemente no tiene caso adicionar más hidróxido de sodio, si el % de agua del "Alcohol Recuperado" prácticamente no baja, además de que hace muy difícil su separación.

Una ventaja que presenta el tratamiento con hidróxido de sodio, es que en las pruebas de laboratorio se encontró que las pérdidas de alcohol i sopropílico fueron de 8 a 15 ml, lo cual representa una pérdida máxima de 1.30%, lo que dá un Rendimiento de Operación del 98.70%, de aquí que la pérdida de isopropanol pueda considerarse nula.

La composición del azeótropo utilizado en las pruebas es:

1250 ml de Azeótropo (0.8026 g/ml) = 1003.25 g de Azeótropo.

g de Isopropanol = (1003.25)(0.90) = 903 g de i-OH

g de Agua = (1003.25)(0.10) = 100 g de H<sub>2</sub>O

Si se considera que para alcanzar el Punto Crítico se utilizan 100 g de sosa, y que el azeótropo contiene 100 g de agua, entonces se puede concluir que se necesita 1 g de NaOH por cada g de agua del azeótropo para

obtener una extracción óptima.

En base a las pruebas de laboratorio, se procedió a hacer un escalamiento a nivel industrial; se cargó a un reactor de 3000 litros de capacidad provisto de línea de destilación, condensador, agitador y mirilla en la válvula de descarga, 2600 litros del azeótropo obtenido por destilación --- "batch", cuya composición era de:

2600 litros de Azeótropo (0.8094 kg/l) = 2104.44 kg de Azeótropo.

2104.44 kg de Azeótropo (0.896) = 1885.58 kg de i-OH

2104.44 kg de Azeótropo (0.104) = 218.86 kg de H<sub>2</sub>O

En base a la relación encontrada en el laboratorio, se decidió cargar 220 kg de hidróxido de sodio, se calentó a reflujo durante 30 minutos, se puso a enfriar a 20°C y se dejó en reposo 30 minutos. Posteriormente se separó la capa inferior, la capa superior se destiló obteniéndose 2350 litros de alcohol cuyo análisis fué de 98.41% en peso de isopropanol y 1.59 % en peso de agua, y cuya densidad era de 0.7890 g/ml.

Por lo tanto se puede concluir que las pruebas de laboratorio son reproducibles a nivel industrial.

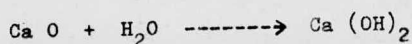
C A P I T U L O      V I I

T R A T A M I E N T O      C O N  
O X I D O      D E      C A L C I O



VII.- TRATAMIENTO CON OXIDO DE CALCIO.- El tratamiento con óxido de calcio - (Cal Viva), se basa en el hecho de que el agua que contiene el Alcohol Recuperado reacciona con el óxido de calcio para formar hidróxido de calcio, el cual es insoluble en el alcohol isopropílico, por lo tanto puede separarse fácilmente.

La reacción que se lleva a cabo es:



Para determinar la cantidad de óxido de calcio a usar se tiene:

$$\text{P.M. Oxido de Calcio} = 56 \frac{\text{kg}}{\text{kg-mol}}$$

$$\text{P.M. Agua} = 18 \frac{\text{kg}}{\text{kg-mol}}$$

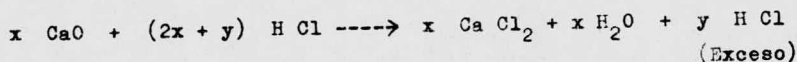
Por lo tanto por cada kg de agua del Alcohol Recuperado se usarán:

$$x = \frac{56 \frac{\text{kg}}{\text{kg-mol}}}{18 \frac{\text{kg}}{\text{kg-mol}}} (1 \text{ kg}) = 3.11 \text{ kg de CaO}$$

Teóricamente se necesitan 3.11 kg de CaO para reaccionar con un kg - de agua, esto es cuando el óxido de calcio es de 100 % de pureza, sin embargo como se desconocía ésta, se procedió a determinar su calidad.

VII.1.- ANALISIS DEL OXIDO DE CALCIO.- El óxido de calcio del que se dispone, procede de la Calera Chica localizada en las cercanías del municipio de Jiutepec, en el estado de Morelos. Para determinar su pureza se utilizó el método de titulación ácido-base por retroceso, que consiste en pesar una determinada cantidad de muestra, se adicionan unos 50 ml de agua destilada y exacta

mente 50 ml de solución de ácido clorhídrico de Normalidad conocida, ésta mezcla se calienta hasta disolución; de ésta manera el ácido clorhídrico -- reacciona con el óxido de calcio de la siguiente manera:



El exceso de ácido clorhídrico se titula con solución valorada de hidróxido de sodio de normalidad conocida, utilizando como indicador unas gotas de anaranjado de metilo (intervalo de viraje de pH = 3.3 a 4.4); en el punto final la solución varía de rojo a amarillo.

Los datos que se obtuvieron en el análisis del óxido de calcio fueron:

$$M = 0.5334 \text{ g}$$

$$V_{\text{HCl}} = 50 \text{ ml}$$

$$N_{\text{HCl}} = 1.0031 \text{ N.}$$

$$V_{\text{NaOH}} = 29.2 \text{ ml}$$

$$N_{\text{NaOH}} = 1.1100 \text{ N.}$$

$$\text{meq.} = 0.02804$$

Con éstos datos y utilizando la siguiente fórmula, se determina la calidad del óxido de calcio:

$$\% \text{ CaO} = \frac{[(V_{\text{HCl}})(N_{\text{HCl}}) - (V_{\text{NaOH}})(N_{\text{NaOH}})] (\text{meq.}) (100)}{M}$$

y al substituir los datos:

$$\% \text{ CaO} = \frac{[(50)(1.0031) - (29.2)(1.1100)] (0.02804) (100)}{0.5334} = 93.27\%$$

Por lo tanto la cantidad de óxido de calcio que se debería utilizar por cada kg de agua es de:

$$x = \frac{3.11}{0.9327} = 3.34 \text{ kg de CaO}$$

Si se utiliza un 50% en exceso de óxido de calcio, la cantidad total a usar será de:

$$x = 3.34 (1.5) = 5.010 \text{ kg de Ca O.}$$

En forma práctica podemos llegar a la conclusión de que por cada kg de agua que contenga el Alcohol Recuperado, se utilizarán 5 kg de óxido de calcio.

En base a lo anterior se procedió a secar el Alcohol Recuperado. Se cargaron al reactor los 2350 litros de Alcohol Recuperado cuya composición estaba integrada por:

2350 litros de Alcohol Recuperado (0.7890 kg/l) = 1854.15 kg de Alcohol Recuperado.

$$1854.15 \text{ kg} (0.9841) = 1824.67 \text{ kg de i-OH}$$

$$1854.15 \text{ kg} (0.0159) = 29.48 \text{ kg de H}_2\text{O}$$

Como se había analizado anteriormente, la cantidad de óxido de calcio a usar es de:

$$(29.48)(5) = 147.400 \text{ kg de Ca O.}$$

Esta cantidad de cal viva se cargó al reactor y para llevar a cabo la reacción, se calentó hasta reflujo, posteriormente se fueron aislando muestras cada hora a través de la "U" de la línea de Reflujo, éstas muestras se analizaron y se obtuvieron los siguientes resultados:

<u>t [h]</u>	<u>% H<sub>2</sub>O</u>
1	0.66
2	0.36
3	0.16
4	0.10
5	0.06
6	0.05
7	0.04
8	0.04

Los datos anteriores se pueden graficar y así obtener la figura No. 42.

Puede observarse a partir de los datos ó de la misma gráfica, que - después de 7 horas de reflujo, el % de agua ya no varía y la curva se hace asintótica al eje del tiempo.

Después de 8 horas de reflujo y al observar que ya no variaba el % de agua, se destiló todo el alcohol, se filtró y se envasó en tambores. En ésta forma se obtuvieron un total de 2000 litros cuyo análisis fué de 0.04 % de agua y 99.96% de alcohol isopropílico, considerándose éste alcohol como un "Alcohol Isopropílico Absoluto".

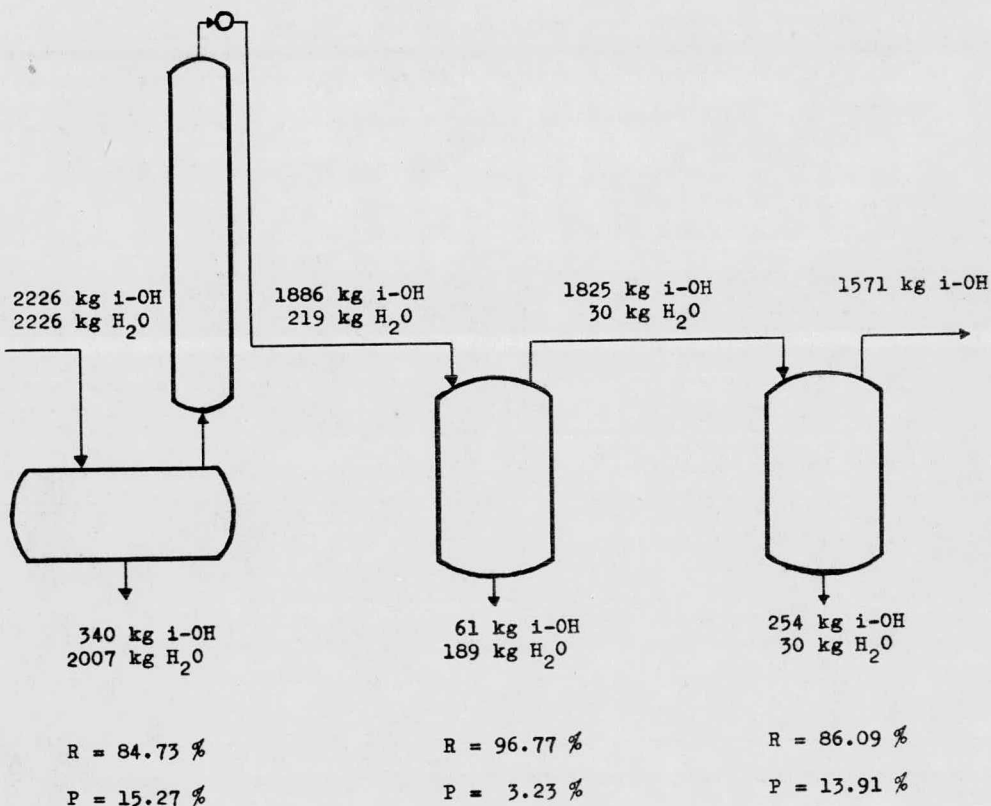


FIG. No. 42.

C A P I T U L O   V I I I

C O N C L U S I O N E S

VIII.- CONCLUSIONES.- Para hacer más objetivas las conclusiones, se ilustra un diagrama en que se muestran las operaciones llevadas a cabo, desde la destilación hasta el tratamiento con óxido de calcio. Este diagrama es el que se ilustra en la siguiente figura y en el cual las corrientes se expresan en kg de material y redondeadas las cifras:



RECUPERACION TOTAL = 70.58 %

PERDIDA TOTAL = 29.42 %

En el primer paso, o sea, en la destilación "batch", existe una recuperación de alcohol isopropílico del orden de 84.73%, el cual se encuentra mezclado en el azeótropo, y se alcanza una pérdida del 15.27%; ésta pérdida podría evitarse si se continúa destilando, para obtener un destilado -- que fuera más rico en agua, el cual podría homogenizarse con la mezcla original de otro lote.

En el segundo paso, por tratamiento con hidróxido de sodio, se tiene una recuperación del orden del 96.77% y una pérdida del 3.23%, la cual a nivel industrial se puede considerar nula. En éste caso, se podría tener una ventaja que es la recuperación de la sosa, la cual al descargarse del -- reactor se podría llevar a sequedad para eliminar el alcohol y el agua que contiene.

En el tercer paso, por tratamiento con óxido de calcio, se alcanza una recuperación del orden del 86.09% y una pérdida del 13.91%; éste tratamiento presenta una gran ventaja que es la recuperación efectiva del óxido de calcio como hidróxido de calcio (cal hidratada) la cual puede verse.

Existe una simplificación, que se puede efectuar a todo éste proceso y que consiste en, que una vez que al azeótropo se le ha extraído parte del agua, en lugar de destilarlo para posteriormente tratarlo con óxido de calcio, podría cargarse la cal viva directamente después de la extracción del agua, con lo cual se ahorraría el costo que implica la destilación en éste paso.

Al realizar un balance total de las operaciones se tiene una recuperación total de alcohol isopropílico del 70.58%; si se parte de la base de que inicialmente se tiene una mezcla de 50% de alcohol isopropílico y 50% de agua, que lo único que ocasiona es costo de almacenamiento, que no se puede vender como combustible, y de que los costos de mano de obra y --



servicios no son tan onerosos, si se toma en cuenta todo lo anterior, podemos llegar a la conclusión de que éste proceso resulta costeable.

En la actualidad los procesos farmacéuticos son muy sofisticados, de tal manera que se requieren condiciones de reacción demasiado drásticas, y en algunos casos las reacciones requieren de medios completamente anhidros, si se toma en cuenta lo anterior y considerando un posible uso, en éste tipo de reacciones del Alcohol Isopropílico Absoluto obtenido, se podría llevar al alcohol a condiciones completamente anhidras, utilizando algunos otros desecantes, tales como el sulfato de sodio anhidro, cloruro de calcio y tamices moleculares.

C A P I T U L O I X

B I B L I O G R A F I A



IX.- BIBLIOGRAFIA:

QUIMICA

BLOCK BENJAMIN.

BATCH DISTILLATION OF BINARY MIXTURES PROVIDES VERSATILE PROCESS OPERATIONS.- Chemical Engineering, Febrero 6 de 1961 (pag. 87-98).

BROWN C. GEORGE.

OPERACIONES BASICAS DE LA INGENIERIA QUIMICA.- 1a. Edición, Editorial Marín, S. A., 1965.

COATES JESSE.

AZEOTROPIC SEPARATIONS.- Chemical Engineering, Mayo 14 de 1960 (pag. 121-130).

DUPONT.

RECOVERY OF THF.- 1a. Edición, Compañía DuPont, 1970.

FOUST S. ALAN.

PRINCIPLES OF UNIT OPERATIONS.- 2a. Edición, Wiley International Edition, 1960.

HENGSTEBECK R.S.

DISTILLATION.- 4a. Edición, Reinhold Chemical, Engineering Series, 1968.

HORSELEY H. LEE.

AZEOTROPIC DATA III.- 1a. Edición, American Chemical Society, 1973.

KIRSCHBAUM EMIL.

DESTILACION Y RECTIFICACION.- 2a. Edición (Trad. de J. - Ocoñ G.), Aguilar Ediciones, S. A., 1954.

LEVA MAX.

TOWER PACKING & PACKED TOWER DESIGN.- 1a. Edición, The --  
Stoneware Packed Company, 1970.

MARON H. SAMUEL AND PRUTTON F. CARL.

PRINCIPLES OF PHYSICAL-CHEMISTRY.- 4a. Edición, The Mac--  
millan Company New York, 1966.

Mc CABE & SMITH.

UNIT OPERATIONS OF CHEMICAL ENGINEERING.- 2a. Edición, Mc  
Graw Hill Book Company, 1967.

OROZCO D.F.

ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO.- 6a. Edición, Editorial Po  
rrúa, S. A., 1970.

PERRY JOHN H.

CHEMICAL ENGINEER'S HANDBOOK.- 4a. Edición, International  
Student Edition/Mc Graw Hill, 1963.

RIDDICK JOHN A. AND BUNGER WILLIAM B.

ORGANIC SOLVENTS.- 3a. Edición, Editorial Wiley Inter----  
sciences, 1970.

ROBINSON S. CLARK AND GILLILAND R. EDWIN.

ELEMENTS OF FRACTIONAL DISTILLATION.- 4a. Edición, Mc ---  
Graw Hill Book Company, 1950.

SHOEMAKER P. DAVID AND GARLAND W. CARL.

EXPERIMENTS IN PHYSICAL-CHEMISTRY.- 1a. Edición, Mc Graw  
Hill, 1962

TREYBAL E. ROBERT.

MASS TRANSFER OPERATIONS.- 2a. Edición, Mc Graw Hill, 1955.