

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS DE LOS PROCESOS DE OBTENCION Y
PURIFICACION DEL ALCOHOL ISOPROPILICO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

MARIA ANTONIETA MARTINEZ RUEDA

1 9 7 . 7



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

LOUISIANA



263

REC
-ECHA
L.A.S.
Tests 1977

CON CARINO, ADMIRACION Y
RESPECTO A LOS AUTORES DE MIS DIAS:

BELISARIO Y EVA

I N D I C E

Resumen	4
Introducción	6
Generalidades	10
Descripción general de los procesos actuales.	16
— Proceso Stone & Webster Eng. Corp.	18
— Proceso Pemex	19
— Proceso Nippon Petrochemical Co.	21
— Proceso Imperial Chem. Ind. Ltd.	24
— Proceso Hibernia Chemie GMBH	25
— Proceso Tokuyama Soda Co. Ltd.	27
— Proceso Deutsche Texaco, AG.	29
Cualidades y ventajas de cada uno de los métodos de obtención del AIP.	32
Estudio de la sección de destilación azeotrópica	43
Sugerencias y conclusiones	56
Bibliografía	58
Apéndice	62
Tabla I. Propiedades físicas del AIP anh.	63
II. Propiedades físicas del AIP az.	65
III. Presión de vapor del AIP.	67
IV. Especificaciones de las sales típicas del AIP	68
FIGURAS	
I. Composición líquido-vapor de las mezclas de AIP-H ₂ O y sus puntos de ebullición	69
II. Índice de refracción vs com- posición de las mezclas AIP- H ₂ O a 25° C.	69

III. AIP-H ₂ O: viscosidad cinemática vs composición a - 25° C.	69
IV. Variación de la temperatura con la presión de vapor del agua, 2 propanol y azeotropo.	70
V. Variación de la presión de vapor del AIP con respecto al azeotropo.	70
VI. Conversión del AIP como función de la temperatura	71
VII. Constante de velocidad de primer orden como una función de la presión.	71
VIII. Efecto de la temperatura sobre la conversión del propileno a AIP en la hidratación de la fase líquida.	72

J U R A D O:

PRESIDENTE DR. ARMANDO MANJARREZ MORENO
VOCAL ING. ALEJANDRO ANAYA DURAND
SECRETARIO ING. RUDI P. STIVALET CORRAL
1er.SUPLENTE ING. ROBERTO ANDRADE CRUZ
2do.SUPLENTE ING. ARTURO LOPEZ TORRES

Sitio de desarrollo del tema: FACULTAD DE QUIMICA

Sustentante: MARIA ANTONIETA MARTINEZ RUEDA

Asesor: DR. ARMANDO MANJARREZ MORENO

C O N T E N I D O

RESUMEN

I.- INTRODUCCION

✓ II.- GENERALIDADES

✓ III.-DESCRIPCION GENERAL DE LOS PROCESOS ACTUALES

a) Métodos de Hidratación Indirecta

1. Proceso Stone Webster Eng. Corp.

2. Proceso PEMEX

3. Proceso Nippon Petrochemical Co.

b) Métodos de Hidratación Directa

1. Proceso Imperial Chemical Industries Ltd.

2. Proceso Hybernia-Chimie GMBH

3. Proceso Tokuyama Soda, Co. Ltd.

4. Proceso Deutsche Texaco, Ag

IV.- CUALIDADES Y VENTAJAS DE CADA UNO DE LOS METODOS DE OBTENCION DEL ALCOHOL ISOPROPILICO (AIP)

V.- ESTUDIO DE LA SECCION DE DESTILACION AZEOTROPICA.

VI.- SUGERENCIAS Y CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

APENDICE

R E S U M E N

La presente tesis se realizó debido a la necesidad constante de revisar los procesos existentes en el país, con miras a mejorarlos tanto desde el punto de vista técnico como económico. En particular se seleccionó el proceso del alcohol isopropílico por varias razones que incluyen desde las características técnicas de la separación de productos hasta la necesidad de ampliar capacidades de planta por el incremento de ventas observado.

En este trabajo se realizó un estudio sobre los procesos que obtienen alcohol isopropílico. Dividiendo los procesos en dos métodos fundamentales de obtención, Hidratación Directa e Hidratación Indirecta, haciendo a la vez un análisis sobre las ventajas que presenta cada método, sugiriendo después del estudio la forma más práctica de obtener dicho producto.

Además en forma complementaria a la presente tesis, se hace un estudio somero a la sección de destilación azeotrópica de todos los procesos, en forma generalizada. Esta sección se estudia ya que en la práctica actual se introduce un tercer componente (BENCENO) para romper el azeotropo (AIP-H₂O) lo cual implica un costo extra sobre el que se tendría si el azeo

tropo se destruyera sin necesidad del tercer componente del tipo empleado normalmente.

El estudio técnico realizado está basado en la forma de llevar a cabo este proceso sin la utilización de un tercer componente para romper dicho azeotropa. - Primero se estudió el sistema en un Flash y no procedió, se siguió con una destilación fraccionada y tampoco procedió. Por lo tanto debido a impedimentos -- técnicos se concluyó que es más factible romper el azeotropo con benceno, con los datos accesibles a la fecha. Sin embargo, aquí se pretende apuntar el hecho de que esta técnica actual es factible de mejorarse por otros métodos aquí no explorados.

CAPITULO I

INTRODUCCION

En el presente trabajo se estudiaron los procesos - del alcohol isopropílico AIP, primer compuestos petroquímico, el cual en México corresponde a la petroquímica básica.

En México la industria petroquímica está legislada por la "Ley reglamentaria del artículo 27 constitucional en el ramo del petróleo" promulgada el 29 de Noviembre de 1958 y por el "Reglamento de la ley reglamentaria del artículo 27 constitucional en el ramo del petróleo, en materia de petroquímica", del 16 de Diciembre de 1970, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 9 de Febrero de 1971. Dicha legislación divide en 2 ramas la Industria de los productos petroquímicos: la petroquímica básica reservada exclusivamente al estado a través de Petróleos Mexicanos y la de los productos de segunda-transformación química que usan como materias primas los productos químicos básicos, que pueden ser elaborados por el estado o por las empresas particulares, con ó sin participación estatal.

Petroleos Mexicanos ha formulado un programa de integración de la industria petroquímica, tomando como base la demanda interna, la disponibilidad de materias primas y los recursos de capital y, periódicamente

camente, lo somete a cuidadosas revisiones, a fin de suministrar en forma suficiente y económica, los productos que el mercado demanda. Este programa, al 31 de Diciembre de 1975, está constituido por 57 -- plantas petroquímicas en operación y 12 en construcción; además 8 terminales de almacenamiento (refrigeradas) para amoníaco (5), etileno (2) y butadieno (1).

Por eso se dice que con la petroquímica, México ha entrado en forma definitiva al manejo de tecnologías complejas y de técnicas productivas más completas y así el total de la industria manufacturera -- presenta un aumento en la presente década del 25 al 30 %.

El programa vigente de Petroleos Mexicanos sobre petroquímica básica comprende la elaboración de 42 -- productos, de los cuales ya se entregan al mercado 40 y los restantes estarán disponibles en el transcurso de 1976 (percloro etileno y polietileno de alta densidad). Entre los 40 productos que ya se elaboran se encuentra el AIP, que se produce en la refinería "Ing. Antonio M. Amor", localizada en Salamanca, Gto., donde además se elaboran amoníaco, anhídrido carbónico, azufre y propileno.

El aprovechamiento del propileno de la planta desintegradora catalítica de Salamanca quedó integrado -- al proyecto de elaboración del AIP en la misma refinería en 1969. Esta planta está diseñada para ope--

rar 330 días/año y producir 24,000 Ton/año; aunque actualmente su capacidad productora es de 45 TPD (1973). El AIP es, fundamentalmente, la materia prima básica para la elaboración de la acetona.

Incluyendo las plantas que entraron en operación en 1972, la capacidad total de productos petroquímicos básicos al 31 de Diciembre de 1972, alcanzó la cifra de 2,990,420 Ton/año, 495 735 Ton/año más que la correspondiente a 1971; de la cual corresponde al AIP en 1971 a 9 188 Ton/año y en 1972 a 7 107 Ton/año, su baja (2 081 Ton/año) se debe a la corrosión del equipo. Por lo cual en este trabajo se hará un estudio de los procesos del AIP de acuerdo a la tecnología de cada proceso, ya que cada año aumenta su demanda en el mercado. Según datos reportados en el anuario para la industria petroquímica 1973/1974, las ventas interiores de AIP para 1971 fueron de 22 millones de pesos y para 1972 de 25.6 millones de pesos. Esto indica una diferencia de 3.6 millones de pesos y una variación del 16.36 %.

Con lo explicado anteriormente se ve la necesidad del mercado en cuanto a AIP se refiere, y la conveniencia de estudiar el proceso que actualmente tiene Pemex.

Además de revisar los procesos de AIP, en el presente trabajo se estudia la posibilidad de economizar el proceso, si es posible, rompiendo el Azeo--

tropo, AIP-Agua, haciendo un cambio a las condiciones del sistema. En resumen la presente Tesis trata de atacar las desventajas del proceso actual en México; para un mejor aprovechamiento de la materia prima utilizada y poder dar más realce a la petroquímica en México.

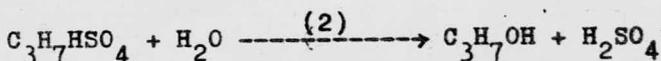
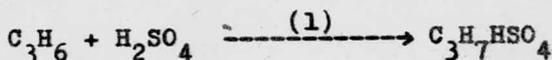
CAPITULO II

GENERALIDADES

El AIP (2 propanol, IUPAC), $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, es el más simple de los alcoholes secundarios; el alcohol puro tiene propiedades como bajo punto de fusión, inflamable, miscible en agua líquida y con olor agradable, algunas de sus propiedades físicas se encuentran en el apéndice, tabla I.

En el país se producen 2 grados de AIP, el llamado alcohol seco, con una pureza del 99.9 % en peso y el alcohol azeotrópico con 87.7 % en peso de alcohol y el resto de agua, algunas propiedades de éste último son reportadas en el apéndice, Tabla II.

El AIP fué reportado por vez primera por Berthelot en 1855. Su síntesis fué basada en la reacción entre propileno y ácido sulfúrico para formar sulfato ácido de isopropilo (1), el cual al hidrolizarse produce el alcohol (2).



Los métodos para obtener el AIP actualmente los podemos dividir en 2 ramas: por hidratación indirecta (que ha variado muy poco de la reportada por Berthelot) y la hidratación directa, la cual está basada en reacciones con diferentes catalizadores que evitan el

uso del ácido sulfúrico.

Pemex actualmente usa la hidratación indirecta, usando en el proceso ácido sulfúrico; lo que implica que en las secciones de alcohol crudo en la planta sea importante el uso de materiales de construcción resistentes al ácido a varias concentraciones y temperaturas requeridas para el proceso, con lo cual se aumentan los gastos de mantenimiento de la planta y por consecuencia el alza en el costo del proceso. -- Las 2 ramas de obtención serán explicadas más ampliamente en los siguientes capítulos.

Las cualidades del AIP difieren grandemente dependiendo de la cantidad de agua que contenga y así en Estados Unidos, lo dividen en 3 grados: 91 % en volúmen (azeótropo), 95 % en volúmen y anhidro (99.85 % en volúmen o alcohol seco). También se encuentran otros grados, como el cosmético (anhidro y 91 % en volúmen) teniendo un agente enmascarante (perfume); y un grado electrónico, que tiene baja conductividad.

Por lo general el AIP se envasa en bidones, camiones y vagones cisterna, su traslado debe ser cuidadoso ya que tiene riesgo de incendio, además es moderadamente tóxico por ingestión e inhalación. Tolerándose 400 ppm en el aire ya que su límite de explosión es del 2 al 12 %.

Puesto que el AIP ha sido factible comercialmente a bajo precio por muchos años, es base de múltiples síntesis. Estos usos pueden ser clasificados como -- (a) químicos y (b) disolventes y otros. En la tabla-

l que se reporta a continuación se dá una idea general de los principales usos del AIP. Los datos de la tabla fueron reportados en 1965.

Las exportaciones mencionadas en la tabla, es debido a que son datos de bibliografía estadounidense.- En el país este producto se importa para cubrir la demanda interna.

T A B L A 1

USOS	MILLONES DE LIBRAS
Químicos	
Acetona	860
Glicerol	40
Acetato de isopropilo	30
Aminas	30
Peróxido de hidrógeno	10
Otros esterres y variados	120
Subtotal químico	1 090
Disolvente y otros	
Revestimiento	120
Alcohol para frotación	50
Medicina y cosméticos	25
Uso gubernamental	10
Deshielo general	40
Exportaciones	50
Todos los otros	195
Subtotal de disolventes y otros	490
Gran total	1 580

La importación de AIP en el país es debido a que la producción que tiene la planta de Salamanca es insuficiente en capacidad para el grado de pureza requere

rido en los procesos industriales y farmacéuticos-actuales, siendo ésto la causa del bajo consumo -- del AIP azeotrópico, además los precios de ventas-para éstos productos no difieren en gran cantidad- (\$ 3 900.00/ton para el seco y \$ 3 614.00 por tonelada para el azeotropo), y empleando el primero-les aumenta el rendimiento en sus procesos y reduce la degradación de los catalizadores. A Continuación se expone en forma de tabla (tabla 2) el uso-industrial del AIP con todos los derivados que se-producen actualmente en el país.

Habiendo dado una idea general de propiedades, cua-lidades y uso del AIP, en los siguientes capítulos se tratará el problema que se presenta actualmente en México; y como se dijo anteriormente tratar de-mejorar el aspecto económico básicamente, disminu-yendo así las pérdidas de divisas que tiene el ---país a consecuencia de éste producto.

T A B L A 2

	Acetato de isopropilo		
AIP	Bisfenol A	{ Resinas epóxicas	
	Alcohol diacetona	{ Oxido de mesitilo { Metil isobutil -- cetona (disolvente)	
			{ Metil isobutil carbinol (disolvente)
	Acetona	{ Acetona cishidrina { Metacrilato de metilo { Resinas acrílicas	
		{ Metacrilato de butilo	
		{ Metacrilato de 2 hidroxipropílico.	
	Forona	{ Diisobutil cetona (disolvente)	

CAPITULO III

DESCRIPCION GENERAL DE LOS PROCESOS ACTUALES

Este ^{sección} capítulo se divide en 2 partes:

- a) Método de hidratación indirecta.- En esta sección se encuentran los procesos que para la preparación del AIP ocupen ácido sulfúrico como paso intermedio para la hidratación, y
- b) Método de hidratación directa.- Esta sección se ocupará de analizar los procesos que utilicen catalizadores para la preparación del AIP.

En las dos secciones se incorporan los nombres de las compañías que trabajan con el método correspondiente. Cabe señalar que las compañías que se nombran son de acuerdo a la información obtenida de los artículos que se mencionan en la bibliografía final, por lo tanto es posible que NO se nombren todas las compañías productoras actuales.

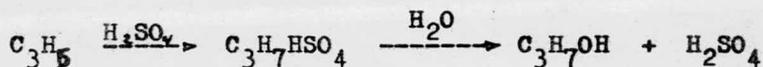
a) Métodos de hidratación indirecta.

En el campo de la industria química, la hidratación y la hidrólisis son relativamente procesos antiguos. La hidratación estuvo limitada primeramente a la industria química alifática y es uno de los procesos comerciales actuales en este campo; en sí es la reacción del agua con un compuesto para producir una reacción donde el producto contenga ambos reactivos en una substancia simple. Hay 2 clases genera--

les de compuestos que son hidratados en gran escala comercial -olefinas y acetilenos-.

En esta sección se analizará la hidratación de una olefina, ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$, propileno), por ser la materia prima para la producción del AIP.

Este método para producir AIP es llamado hidratación indirecta ya que tiene como paso intermedio la producción de un componente ácido para llegar al producto final:



Todas estas condiciones se estudiarán a continuación al describir y analizar los procesos que producen AIP por este método.

Primeramente se dará una descripción general de los procesos para que a continuación se haga su estudio general.

1.- Proceso STONE & WEBSTER ENGINEERING COMP.
(Estados Unidos, 1960)

Carga: Propileno líquido al 65 % de pureza o más.
Acido sulfúrico al 75 %. La reacción se efectúa en fase líquida.

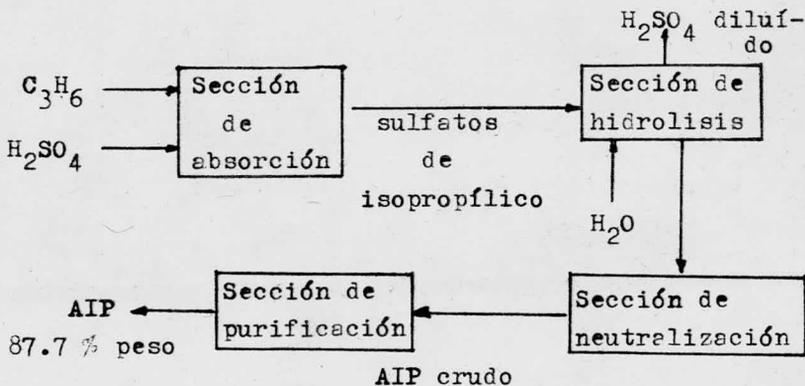
Producto: AIP al 87.7 % peso y AIP al 99.99 % peso, - después de ser concentrado por fraccionamientos.

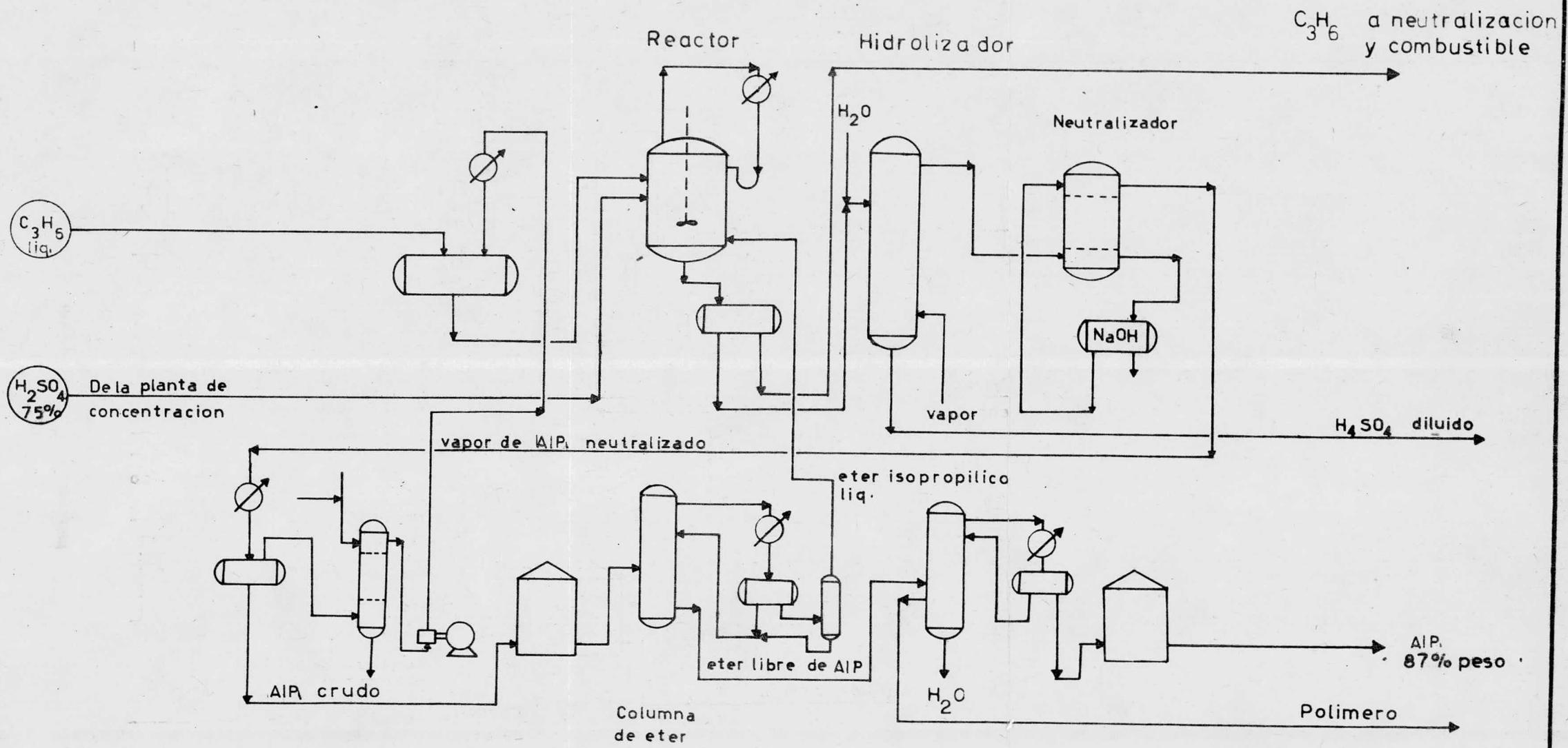
Conversión: Del 93 al 95 % de la carga de propileno es convertido a AIP.

Condiciones de operación: La sulfatación del propileno no ocurre en el reactor de 300 a 400 psig., - todo el equipo complementario de operación se encuentra operando cerca de la presión atmosférica, excepto el tanque de alimentación de propileno.

Los datos económicos no fué posible obtenerlos.

Diagrama de bloque:





UNAM Fac. de Quimica	TESIS Profesional
Ma. Antonieta Martinez Rueda	
Diagra de flujo del proceso STONE & WEBSTER ENG CORP.	

3.- Proceso de PETROLEOS MEXICANOS

(México, 1969)

Carga: Mezcla propano propileno en la siguiente proporción.

Propano 37.5 % en mol

Propileno 60.0 % en mol

Impurezas 2.5 % en mol

Acido sulfúrico al 75 %. La reacción es en fase-líquida.

Producto: AIP azeotrópico (87.7 % peso) e AIP seco (99.9 % peso)

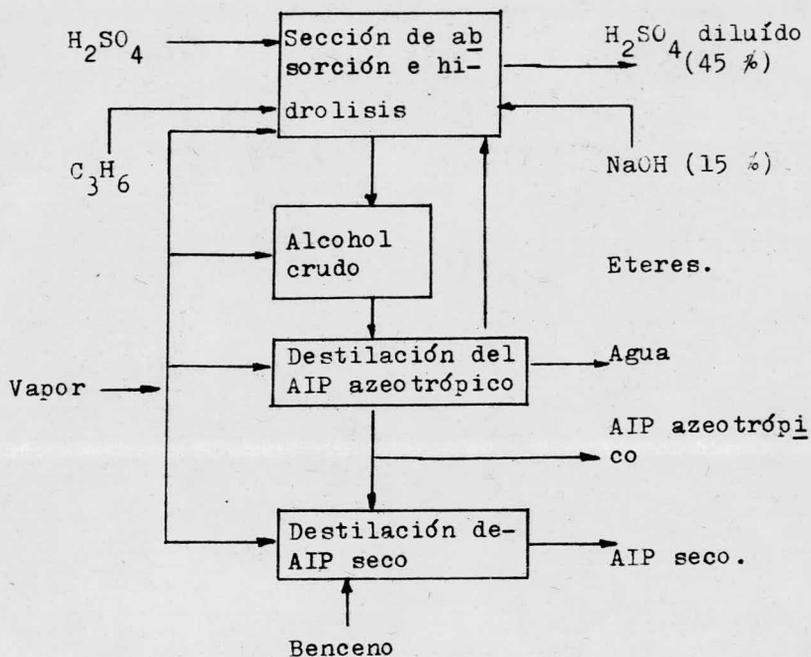
Conversión: ± 76.34 % de propileno se convierte a - AIP.

Condiciones de operación: El sistema de absorción - para la esterificación se efectúa a contracorriente, generando una reacción fuertemente exotérmica. El enfriamiento se efectúa retornando los -- hidrocarburos que se vaporizan durante la reacción previamente condensados. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo isotérmicamente (93°C), obteniéndose vapores de alcohol que se neutralizan con sosa al 15 %. El azeotropo AIP-H₂O, se - rompe con benceno.

Consideraciones económicas:

Capacidad de la planta	24 000 TPA
Límite de batería	<u>±</u> 3 000 000 Dólares
Precio venta AIP seco (1975)	\$ 3 900.00
Precio venta AIP azeotrópico (1975)	\$ 3 614.00
Utilidad neta	\$ 4 000 000.00

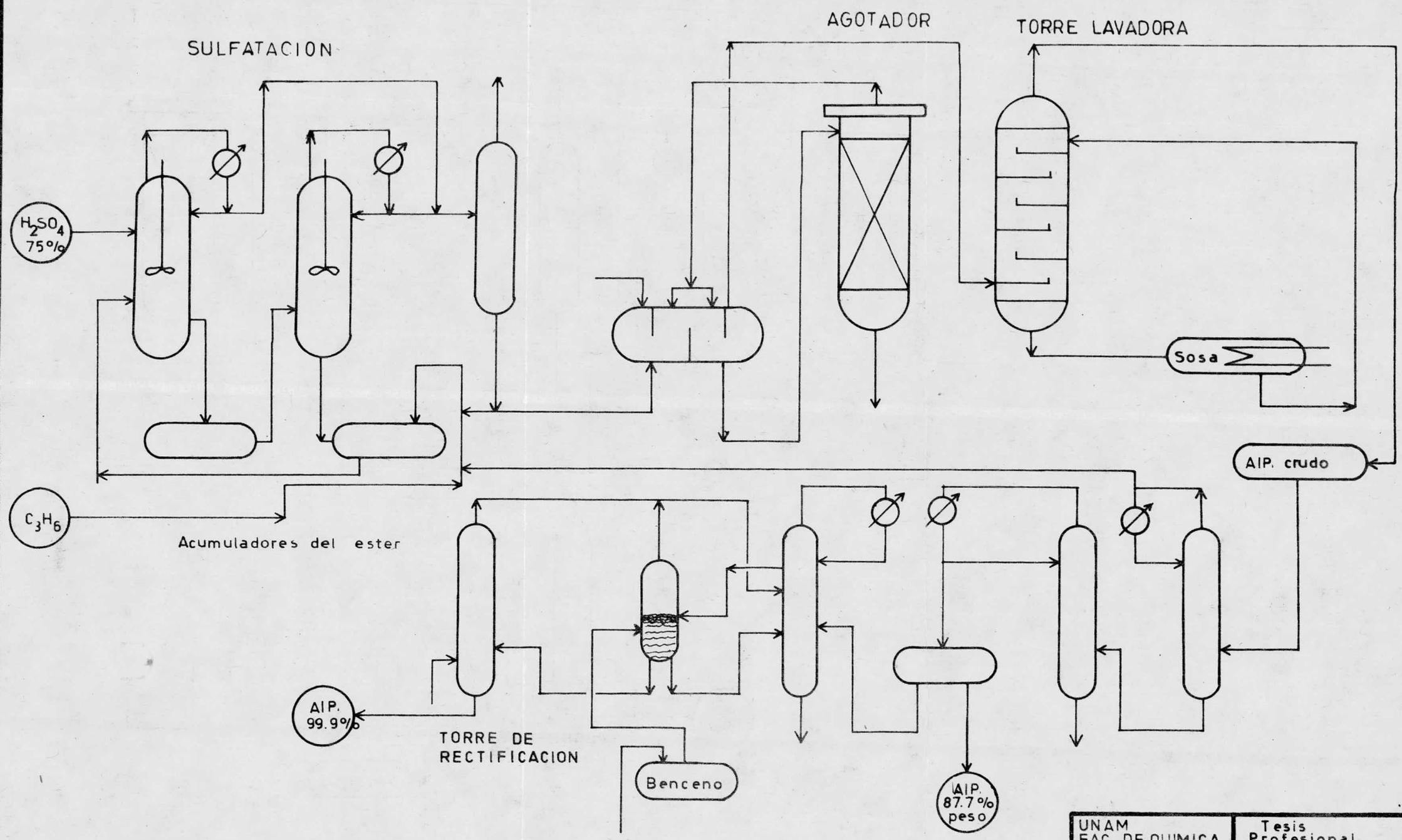
Diagrama de bloques:



Alcohol crudo:

AIP 75 %

+éter isopropílico y agua.



Seccion de destilacion azeotropica

UNAM FAC. DE QUIMICA	Tesis Profesional
Ma. Antonieta Martinez Rueda	
Diagrama de flujo del proceso PETROLEOS MEXICANOS	

Passon a
La PP (33)

3.- Proceso de la NIPPON PETROCHEMICALS Co.
(Japón, 1970)

Según últimos datos ésta compañía usa el método de hidratación directa de la Ueba Chemie (Alemania --- Occidental), pero desarrolló en 1970 un método donde disminuye la cantidad de ácido sulfúrico (70 %-- en peso) para disminuir costo de operación y mantenimiento del equipo; ya que esta disminución evita en una cantidad más notable la corrosión del equipo.

Consideraciones del proceso:

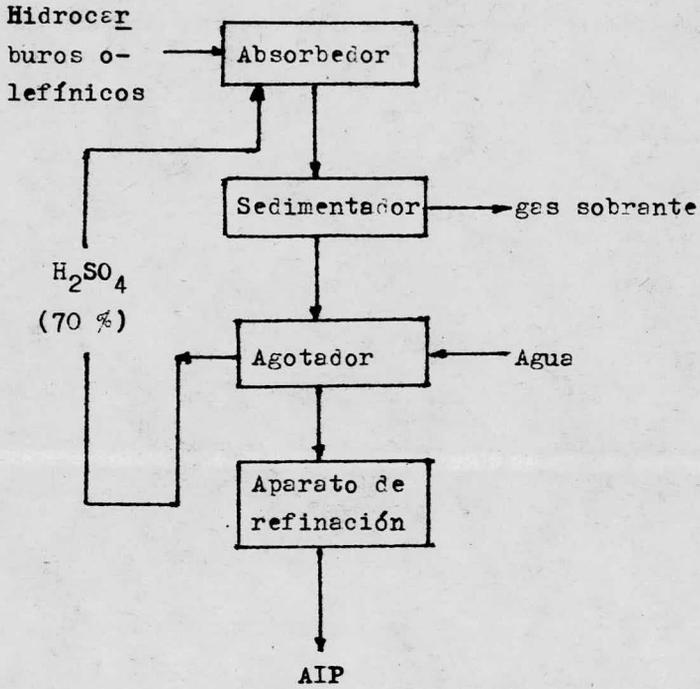
Como éste proceso utiliza una columna de agotamiento de multiestados, la cantidad de ácido sulfúrico depende de la cantidad de estados de la columna de agotamiento en este caso es del 70 % peso de ácido-sulfúrico.

La absorción del propileno se lleva a cabo a una temperatura de 60 a 70° C.

La temperatura de operación de recuperación de propileno sin reaccionar es alrededor de 80° C.

La cantidad de agua añadida para los rangos de extracción son solamente de 20 a 30 volúmenes/100 volúmenes de extracto.

El proceso queda resumido en el diagrama de bloques y en las figuras 1 y 2.



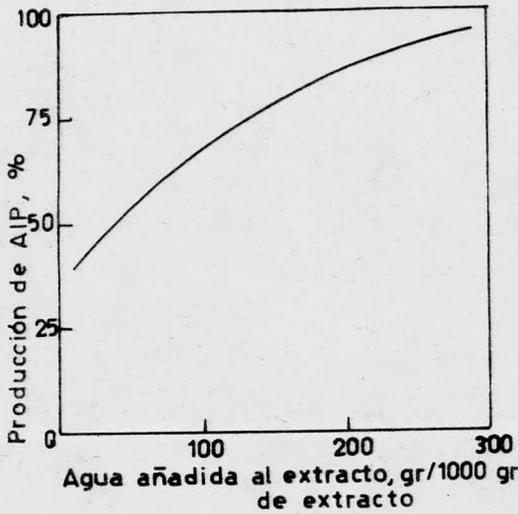
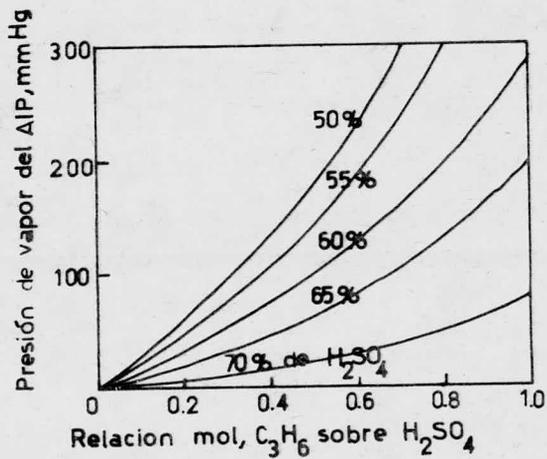


Fig.1.- Producción de alcohol en un agotador de hidrógeno a 80°C. en la extracción con agua, añadida a velocidad constante.

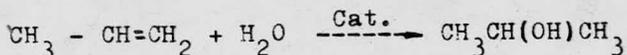
Fig.2.- Cálculo de la presión de vapor de AIP a varias concentraciones de H_2SO_4 a 80°C.



b) Métodos de hidratación directa o hidratación ca
talítica directa:

Este método de obtener AIP con ayuda de catalizado
res ha sido estudiado desde hace varias décadas, -
siendo la Imperial Chemical Industries, LTD., la -
primera planta operando con este método (1951). Ac
tualmente hay varias compañías que operan bajo és-
te sistema.

El método se lleva a cabo poniendo en contacto la-
olefina y el agua en presencia de un catalizador a
presión y temperaturas elevadas para producir el -
AIP directamente:



Se han estudiado varies catalizadores en diferen--
tes condiciones de presión y temperatura. Los cata
lizadores de más aplicación son las resinas de in-
tercambiador de iones (sulfunados de estireno-divi
nil-benceno); como ejemplo tenemos el Amberlyst 15
que es una resina de intercambiador de iones macro
reticular. También se usan otros tipos de cataliza
dores que de acuerdo a la tecnología de cada compa
ñía serán dados a conocer a continuación al descri
bir cada proceso estudiado.

1.- Proceso de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
(Inglaterra, 1951)

Carga: Propileno y agua. Reacción en fase vapor con un catalizador de óxido de tungsteno.

(W_2O_5)

Producto: AIP al 87.7 % peso y 92.5 %

Conversión: 65 % de la carga del propileno.

Condiciones de operación: El reactor opera en los rangos de presión (200 a 250 atms.) y de temperatura (200 a 300° C.). La formación del polímero es muy pequeña y la solución diluída de AIP es destilada para producir el azeotropo binario.

Las condiciones económicas no fué posible obtenerlas.

Veber Chemie

2.- Proceso de HIBERNIA CHEMIE GMBH.

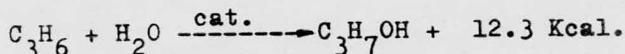
(Alemania Occidental, 1966)

Carga: Propileno al 99 % completamente libre de agua aunque se puede utilizar propileno del 65 %; - agua y un catalizador de H_3PO_4 impregnado sobre una base de arcilla. La reacción es en fase gas.

Producto: AIP al 87.5 % peso e AIP de alta pureza (- usado en farmacia).

Conversión: 97 % de propileno de la carga.

Condiciones de operación: La operación en el reactor se lleva a cabo en un rango de presión y temperatura de 25 a 65 atms. y de 180 a 260°C. - respectivamente.

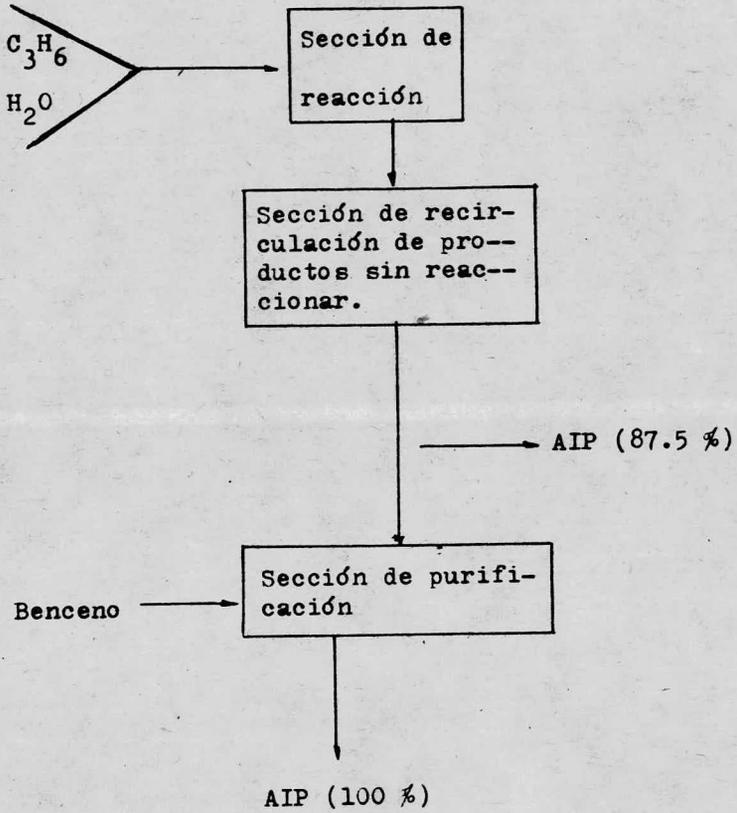


Consideraciones económicas:

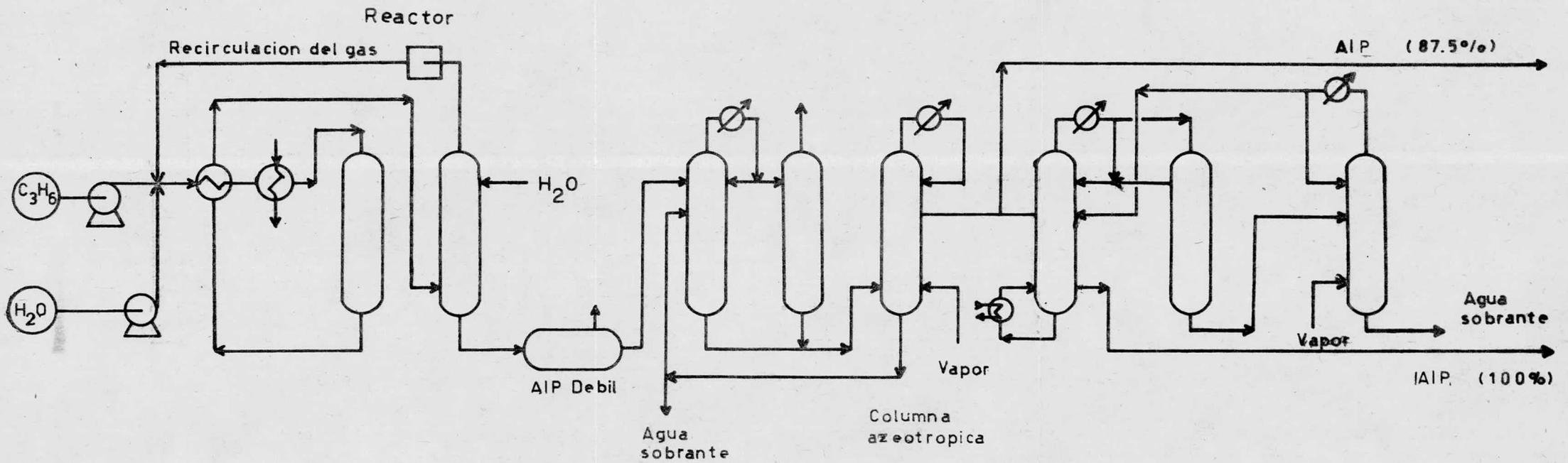
Utilidades (inclusive deshidratación)

Potencia	28 Kw-Hr/ton AIP
Agua de enfriamiento	150 m ³ /ton AIP
Gas aceite de calentamiento	1.5 X 10 ⁶ Kcal/ton AIP.
Vapor (15 atms)	2.5 t/ton de AIP
Capacidad de la planta	30 000 ton/año.

Diagrama de bloques:



Seccion de destilacion azeotropica



UNAM FAC. DE QUIMICA	Tesis Profesional
Ma. Antonieta Martinez Rueda.	
Diagrama de flujo del proceso Hibernia Chemie GMBH	

3.- Proceso de TOKUYAMA SODA Co., LTD.

(Japón, 1972)

Carga: Propileno líquido al 95 % y agua. En la reacción se usa un catalizador acuoso de zirconio tungsteno. La reacción es en fase líquida.

Producto: AIP al 99.99 %.

Conversión: Del 60 al 70 % de propileno por paso.

Condiciones de operación: El reactor donde se efectúa la operación opera de 150 a 250 atms. y de 240 a 290 grados centígrados. El azeotropo se rompe con benceno.

Consideraciones económicas:

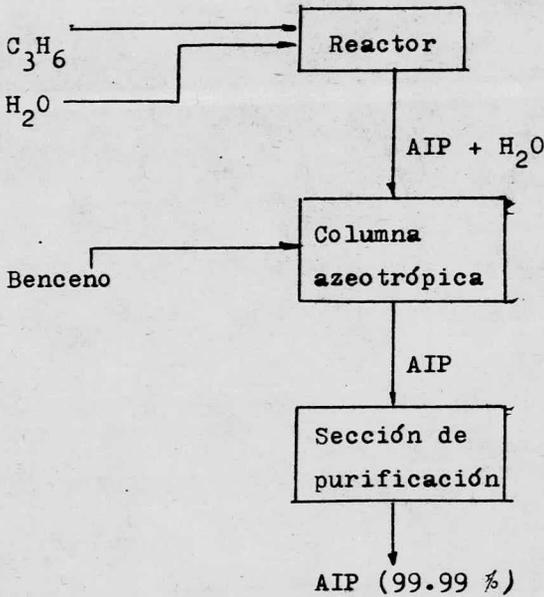
Capacidad de la planta	30 000 TPA
Límite de batería	2 000 000 dólares
Consumo/Tm. de AIP	
Propileno	0.72 t
Catalizador y quim	50 cts.
Vapor (2.5 Kg/cm ² G.)	3.5 T
Potencia eléctrica	200 Kw-Hr.
Agua de enfriamiento	15 m ³
Combustible	270 Tcal.

Propiedades típicas del proceso (AIP 99.99 %)

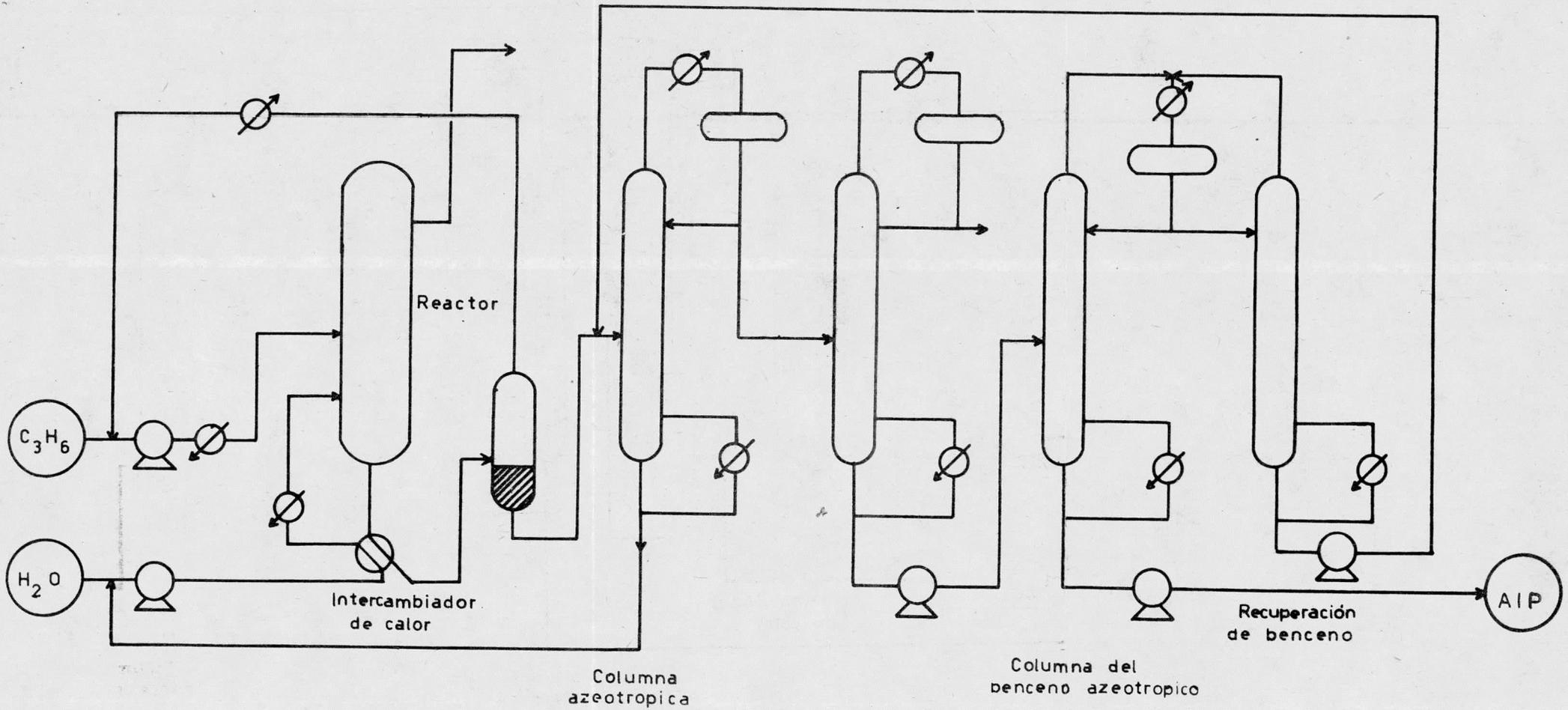
Apariencia	color cristalino
Color (met. Pt-Co)	5
S.G. (20/20 ^o C.)	0.786
Destilado	

Punto de ebullición inc.	82.4° C.
Punto de secado	82.6° C.
Destila	98%.
No volátiles	0.0002 %
Contenido de H ₂ O	0.001 %
Acido libre (como ácido acético)	0.083 %

Diagrama de bloques:



Seccion de destilacion azeotropica



UNAM Fac. de Quimica	Tesis Profesional
Ma. Antonieta Martinez Rueda.	
Diagrama de flujo del proceso Tokuyama Soda Co.	

4.- Proceso DEUTSCHE TEXACO AG.
(Alemania, 1972)

Carga: Propileno líquido al 92 % y agua, estando en una relación de $H_2O-C_3H_6$ de 12.5-15.0: 1. Se usa un catalizador sulfonado de intercambiador de iones. La reacción es una hidratación catalítica de propileno en fase vapor/líquido.

Producto: AIP en grado óptimo. (100 %)

Conversión: 75% o más de conversión del propileno -- por paso.

Condiciones de operación: En el reactor se tienen -- temperaturas de 130 a 150° C. y presiones de 60 a 100 atms. Debido a los iones sulfonados del catalizador este proceso tiene una sección de neutralización con sosa antes de añadir el benceno al azeotrópo. El AIP es reconcentrado en 2 destilaciones adicionales con un tratamiento de carbón activado, siendo el equipo de acero inoxidable.

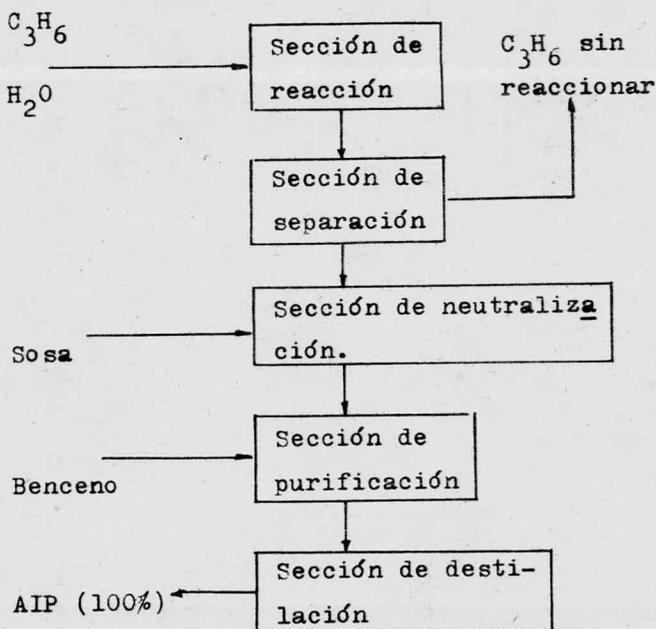
Consideraciones económicas:

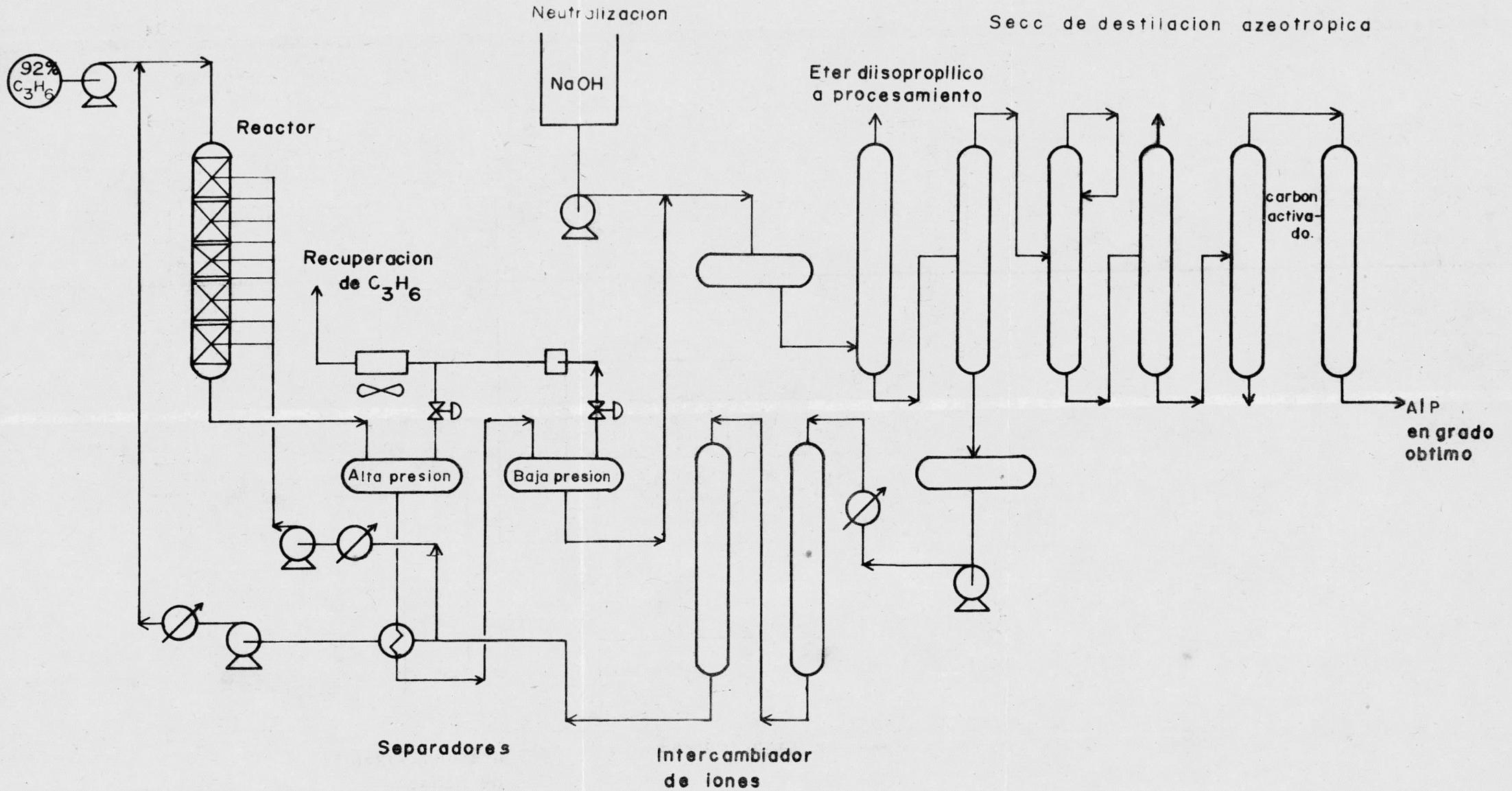
Capacidad de la planta	100 000 Tm/año
Límite de batería	19 X 10 ⁶ DM
Personal de cambio	
Supervisor	1
operadores	4

Utilidades/ton. de AIP:

Agua de enfriamiento	46 m ³
Agua de proceso	0.3 m ³
Vapor (2.5 Kg/cm ²)	6.2 Tm
Vapor (20 Kg/cm ²)	0.6 Tm
Potencia eléctrica	128 Kw-Hr.
Químicos y catalizadores	4.5 DM.
Vida catalítica	8 meses (mínimo)

Diagrama de bloques:





UNAM FAC DE QUIMICA	TESIS PROFESIONAL
Ma. Antonieta Martinez Rueda	
Diagrama de flujo del proceso Deutsche Texaco AG.	

Todos los procesos mencionados fueron los encontrados en la literatura, aunque no sean todos los que existen en el mundo, sí se obtiene una visión amplia de la forma de obtener el alcohol isopropílico.

La descripción anterior aunque a grandes rasgos, -- por falta de información, nos hace llegar a la conclusión de que un mismo producto es factible de obtener de varias formas, y así escoger entre ellas -- la mejor.

→ En el capítulo siguiente analizaremos en forma general las diferentes formas de obtención del AIP y, -- como se dijo anteriormente, sugerir el proceso más factible de llevar a cabo con grandes rendimientos y más economía.

Para el AIP (35)

CAPITULO IV

CUALIDADES Y VENTAJAS DE CADA UNO DE LOS METODOS DE OBTENCION DEL AIP

Este capítulo está destinado como su nombre lo indica a analizar la importancia, cualidades y ventajas de cada método de obtención del AIP (hidratación directa e hidratación indirecta). Primero se resumirá cada método y a continuación se harán las comparaciones que se crean pertinentes.

El AIP es considerado generalmente el primer compuesto petroquímico hecho y vendido comercialmente. En 1919 se arrancó una planta que producía AIP por Melco Chemical, Co., un poco después la Standar de Jersey obtuvo derechos a la tecnología de Melco y construyó su unidad comercial la cual inició su operación en 1920.

La tecnología para preparar AIP en 1920 difería poco a la usada por el químico francés Berthelot, que describió la reacción en 1855. Difiere un poco, también, de la utilizada ahora en plantas que son gigantes comparadas con la unidad original de Bayway. Por supuesto se han hecho desde entonces muchos refinamientos en la ruta del ácido sulfúrico al alcohol.

Actualmente la refinería de Bayway de Standar Oil - (Nueva Jersey) cambió su nombre a Exxon Corp., que-

produce 680 000 lb de AIP anualmente (Enero 1970), - por el método de hidratación indirecta. Se tiene conocimiento también que las siguientes compañías producen AIP en Estados Unidos de Norteamérica, por el mismo método:

Compañía	Miles de lb/A	
	Nov. 1972	Enero 1976
Enjay Chemical Co.	680	-
Shell Chemical Co. (Texas)	610	610
Shell Chemical Co. (Cal.)	250	215
Union Carbide Corp. (Texas)	570	570
Union Carbide Corp. (Ind.)	330	-
Arco Chemical Co.	50	50

De acuerdo al capítulo anterior se hace la descripción de otras compañías como:

- Stone & Webster Eng. Corp. (E.E.U.U., 1960)
- Petroleos Mexicanos (México, 1969)
- Nippon Petrochemicals Co. (Japón, 1970)

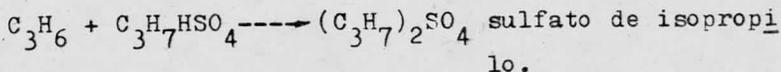
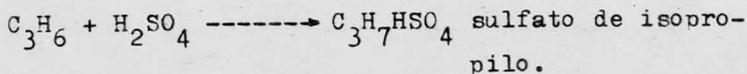
que también producen AIP por el método de hidratación indirecta, como se dijo anteriormente.

El método de hidratación indirecta tiene la cualidad de que todos los procesos constan de 4 secciones básicas:

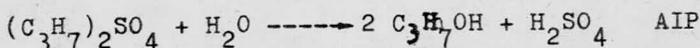
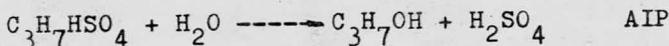
- 1) Sección de absorción
- 2) Sección de hidrólisis
- 3) Sección de purificación
- 4) Sección de concentración del ácido.

En la sección de absorción del propileno es donde --

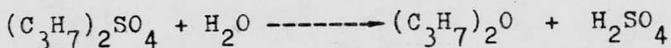
se desarrollan las reacciones:



En la sección de hidrolisis se llevan a cabo las siguientes reacciones:



Pero como subproducto de la reacción se obtiene éter isopropílico:



este éter es enviado a la sección de absorción con la finalidad de convertirlo nuevamente en éster.

La sección de purificación de la planta de AIP es la parte que está destinada a neutralizar el alcohol con sosa, en caso de que existan trazas de ácido sulfúrico en los vapores. Además en esta sección se rompe el azeotropo binario, $C_3H_7OH-H_2O$, con benceno para la obtención del alcohol anhidro.

Finalmente, la sección de concentración del ácido, funciona al recibir el ácido diluido (30-50% peso) de la sección de hidrolisis, y lo concentra para su nuevo uso en el mismo proceso.

En sí los procesos llevados a cabo con este método no difieren entre sí en grandes proporciones; ya que tanto las cargas, como los productos, están a las mismas concentraciones, solo el último proceso mencionado (Nippon Petrochemical Co.) difiere de los demás procesos mencionados, en la carga del ácido sulfúrico, que para evitar máximas corrosiones de l equipo disminuye la concentración del ácido de 75 % a 70 % en peso. Esta disminución es debido a que su sección de concentración de ácido es tal en el proceso, que el ácido sulfúrico concentrado se usa directamente en una recirculación, desde el agotador hasta el absorbedor. A la vez éste último proceso tiene la ventaja de que al disminuir la concentración del ácido, por consecuencia se disminuye la corrosión del equipo, repercutiendo en los costos de mantenimiento y producción.

En lo que se refiere al método de hidratación directa su cualidad esencial es el uso de un lecho catalítico en todos los procesos y dependiendo del catalizador o tecnología las reacciones son llevadas a cabo en fase líquida, en fase vapor, fase vapor/líquido y fase vapor/líquido/sólido, según sea el estado del propileno, agua y catalizador.

El proceso de hidratación directa en fase vapor, elimina la mayoría de las dificultades del proceso de dos pasos, pero tiene la desventaja de tener baja conversión de propileno por paso, lo cual es considerado como resultado de la termodinámica, o sea

las propiedades en el equilibrio de la fase vapor. La mayoría de los trabajos desarrollados recientemente han sido dirigidos al uso de condiciones que permitan a los reactantes estar en ambas fases: vapor (olefina) y líquido (agua). El procesamiento con agua líquida permite la hidratación directa de olefinas con una conversión más alta por paso de la obtenida en la operación en fase vapor. Esto -- tal vez se deba a la solubilidad del producto (alcohol), en la fase líquida (agua), cambiando así -- las consideraciones de equilibrio termodinámicas -- que limitan la conversión en la fase vapor.

Los catalizadores más comunmente usados para este sistema se han estudiado en varias formas y condiciones. Deering en 1951, preparó AIP pasando propileno y vapor sobre un catalizador consistente de -- un 40 % de H_3PO_4 sobre una base de sílica-Kieselguhr a $180^\circ C$ y 250 psig de presión. En 1952, Levy y Thomson usó un catalizador consistente primeramente de óxido de tungsteno a $270^\circ C$. y 250 atms. de presión. Este catalizador fué reportado como -- muy efectivo, también se usa en combinación con otros óxidos como el óxido de zinc, aunque la sílica-alumina y soporte de metales de los grupos VI y VIII también han sido reportados.

Los catalizadores de tungsteno son particularmente útiles en la adición de agua y peróxido de hidrógeno a uniones dobles olefínicas. Por ejem

plo, el óxido azul de tungsteno, $W_{20}O_{58}$, es altamente efectivo en la hidratación en fase vapor de olefinas a sus correspondientes alcoholes. El óxido azul es también frecuentemente descrito en la literatura como $W_{20}O_5$ ó W_4O_{11} . Estos catalizadores están entre los más activamente estudiados y no fueron -- sensitivos a la degradación con agua.

Según la descripción del capítulo anterior la primera planta que funcionó con este método fué la Imperial Chemical Industries, LTD., usando un catalizador de óxido de tungsteno. Desde entonces se ha seguido este estudio con nuevas tecnologías y en la actualidad se tienen diferentes catalizadores funcionando, como se indicó anteriormente en este capítulo.

El tercer proceso (Tokuyama Soda Co. LTD.) usa un catalizador que es una prolongación al estudio del óxido de tungsteno y comprende zirconio-tungsteno. Este catalizador es factible para el proceso en ambas fases, líquido y vapor. La Tokuyama Soda, examinó las ventajas del proceso en cada fase y llegó a la conclusión de que la fase líquida era la más satisfactoria para su proceso.

El último proceso mencionado corresponde a la Deutsche Texaco AG. que utiliza un catalizador sulfonado de intercambiador de iones.

Se han encontrado que los catalizadores de resinas de intercambiador de iones son claramente efectivos para la selectividad en la hidratación directa de -

olefinas presentes en los flujos de refinería (C_4-C_5), a temperaturas y presiones moderadas. Los catalizadores más reportados son los sulfonados de estireno-divinil-benceno, que han logrado llevar a cabo la reacción en fase líquida/vapor. De este tipo se conoce el "Amberlyst 15" y el "IR 120". Estos catalizadores dan conversiones de equilibrio a condiciones de procesamiento moderados que ya se habían encontrado con catalizadores inorgánicos como el W_2O_5 . Uno de los principales problemas de este proceso es probablemente la hidrólisis de grupos de ácidos sulfínicos de la resina catalítica la cual causa una pérdida irreversible de actividad catalítica.

Runge et. al. (1953) estudió cerca de 120 catalizadores para la reacción del propileno. Los catalizadores incluían ácido sulfúrico, sales ácidas de fosfato, arcilla de ácidos activados y óxidos de tungsteno, todos sobre varios soportes y, en muy pocos casos, sin soporte también; no todos han sido aplicados a escala industrial, pero se ponen en conocimiento como información general.

La tabla 3 simplifica los datos aportados para los dos métodos nombrados anteriormente.

METODO DE HIDRATACION INDIRECTO

DESVENTAJAS:

- 1.- El uso de ácido sulfúrico implica una alta corrosión del equipo.

TABLA 3

RESUMEN DE LOS PROCESOS QUE PRODUCEN AIP

METODO	CATALIZADOR	CONDICIONES DE P y T EN LA SEC. DE REACCION	CARGA Y FASE DE REACCION	PRODUCTO (AIP)
HIDRATACION INDIRECTA	USA COMO PASO INTERMEDIO H_2SO_4	300-400 Psig 60-90° C	H_2SO_4 = 70-80 % PESO C_3H_6 = 60-80 % PESO	87.7 % PESO y 99. % PESO
HIDRATACION DIRECTA	W_2O_5 H_3PO_4 $Zn - W$ Acuoso sulfonado de estireno-Divinil Benzeno.	200-250 Atms 200-300° C 25-65 Atms 180-260° C 150-250 Atms 240-290° C 60 - 100 Atms 130-150° C	Carga C_3H_6 Fase Vapor C_3H_6 = 99 ó 65 % C_3H_6 Liq = 95 % Fase Liq. C_3H_6 Liq = 92 % Relación $H_2O-C_3H_6$ 12.5-15:1	87.7 % PESO 87.7 % PESO y 100% 99.99 % 100 %

- 2.- El mantenimiento frecuente, debido a la corrosión implica mayor costo de producción, y dificultad de mantener la misma velocidad de producción.
- 3.- Debido a los dos pasos del proceso, se utiliza demasiado equipo que ocupa una gran área de superficie de operación.
- 4.- La sección de concentración del ácido, es considerada como uno de los mayores costos del proceso.
- 5.- La gran producción de subproductos que deben ser recirculados o eliminados.

VENTAJAS:

- 1.- El uso de condiciones moderadas en la sección de reacción.
- 2.- El costo bajo de las materias primas, evitando el alto costo de un catalizador.

METODO DE HIDRATACION DIRECTA

DESVENTAJAS:

- 1.- Este método necesita condiciones de presión y temperaturas altas, para una mayor producción del AIP; aunque esto varíe de acuerdo al sistema catalítico como se ha indicado en la tabla 3.
- 2.- El uso de sosa en el proceso 4 para neutralizar los grupos ácidos sulfónicos de la resina.
- 3.- La mediana vida del catalizador en algunos procesos.

VENTAJAS:

- 1.- El sistema catalítico mantiene alta actividad y excelente selectividad para la hidratación del propileno a isopropanol.
- 2.- La cantidad sin convertir para ser recirculada es muy pequeña comparada con la alta velocidad de conversión del propileno.
- 3.- La cantidad de subproductos es considerablemente pequeña debido a la ventaja 1.
- 4.- Debido a la ausencia de corrosión en el sistema es fácil la operación de mantenimiento del equipo.
- 5.- El sistema es simple y cerrado evitando así contaminaciones del método con reguladores de protección.
- 6.- No necesita sección de concentración del ácido ya que no se utiliza en este método y por lo tanto hay una reducción en los costos de energía.

Este último método, aún cuando es el más antiguo y con más experiencias sobre los resultados del proceso, está siendo desplazado últimamente por el de hidratación directa. Por lo tanto, eventualmente este método será el dominante dadas las ventajas que presenta y que sus desventajas no son determinantes.

A continuación se nombran algunas de las industrias que producen AIP en diferentes partes del mundo y que no fueron mencionadas anteriormente: (+)

INDUSTRIA	PAIS
Naphtachimie	Francia

Sentoachem

Kwinana Nitrogen Co.

Herdilia Chemicals

Shell Canada

Mitsouï Toatsu Chemicals

Sur Africa

Australia

India

Canada

Japón

(+) De éstas compañías sólo se sabe que producen -
AIP, pero sin saber cual es su método de obten-
ción.

CAPITULO V

ESTUDIO DE LA SECCION DE DESTILACION AZEOTROPICA

La destilación es un método de separación de componentes de una solución, la cual depende de la distribución de las substancias entre una fase gas y una líquida, aplicado a casos donde todos los componentes están presentes en ambas fases. Para que ésta separación pueda llevarse a cabo, entre los componentes a destilar debe haber una diferencia de volatividad, siendo más volátiles los componentes que se obtienen en el domo de la columna de destilación. En la separación de mezclas por un proceso de destilación, se encuentran mezclas de ebullición constante, o azeotropos. Esto ocurre entre ciertas combinaciones de los componentes, en parte o en total. Este fenómeno por si sólo puede ser usado como una ---trata para efectuar una separación, y cuando se a---plica al proceso de destilación se denomina "destilación azeotrópica". El mismo término puede ser ge-neralizado para incluir todas las operaciones de ---destilación envolviendo sistemas no ideales.

Bajo ciertas circunstancias, una separación puede ser afectada por la adición de un componente o componentes como un flujo lateral para la operación de destilación. Comúnmente se observa que ésta adición se efectúa añadiendo un líquido en alguna parte de la columna-usualmente alrededor de la alimentación,

o al mismo tiempo que el reflujo- el cual actúa -- preferentemente hacia un componente o componentes, rompiendò de esta manera el azeotropo formado. Un ejemplo de esta operación lo constituye el azeotropo formado por AIP-Agua, el cual es separado utilizando como flujo lateral benceno.

En la mayoría de los sistemas binarios uno de los componentes es más volátil que el otro sobre un rango entero de composición, cosa que no ocurre -- con los azeotropos, ya que en estos sistemas: por ejemplo AIP-Agua, el alcohol es más volátil que el agua hasta un rango de concentración de 68.70 % -- mol de AIP (760 mmHg); posterior a esta concentración el alcohol es el componente menos volátil. A un 68 % de concentración, ambos componentes tienen la misma volatividad, debido a esta propiedad la separación de los componentes que forman el azeotropo se transforma en el problema estudiado posteriormente en este capítulo.

El líquido azeotrópico puede consistir de una fase simple a dos fases inmiscibles, en el primer caso el azeotropo es heterogeneo. En los azeotropos homogéneos hay sistemas con punto de ebullición mínimo y puntos de ebullición máximo (fig. 3, 4 y 5) a una presión total dada; donde por ejemplo sus puntos de ebullición son menores o mayores que los -- puntos de ebullición de los componentes puros.

De acuerdo al capítulo III, todos los procesos, no importando su método, obtienen el azeotropo AIP --

Sistema CS_2 -Acetona
Azeotropo con punto de ebullición
máximo
 $P = 760 \text{ mm Hg.}$
(a)

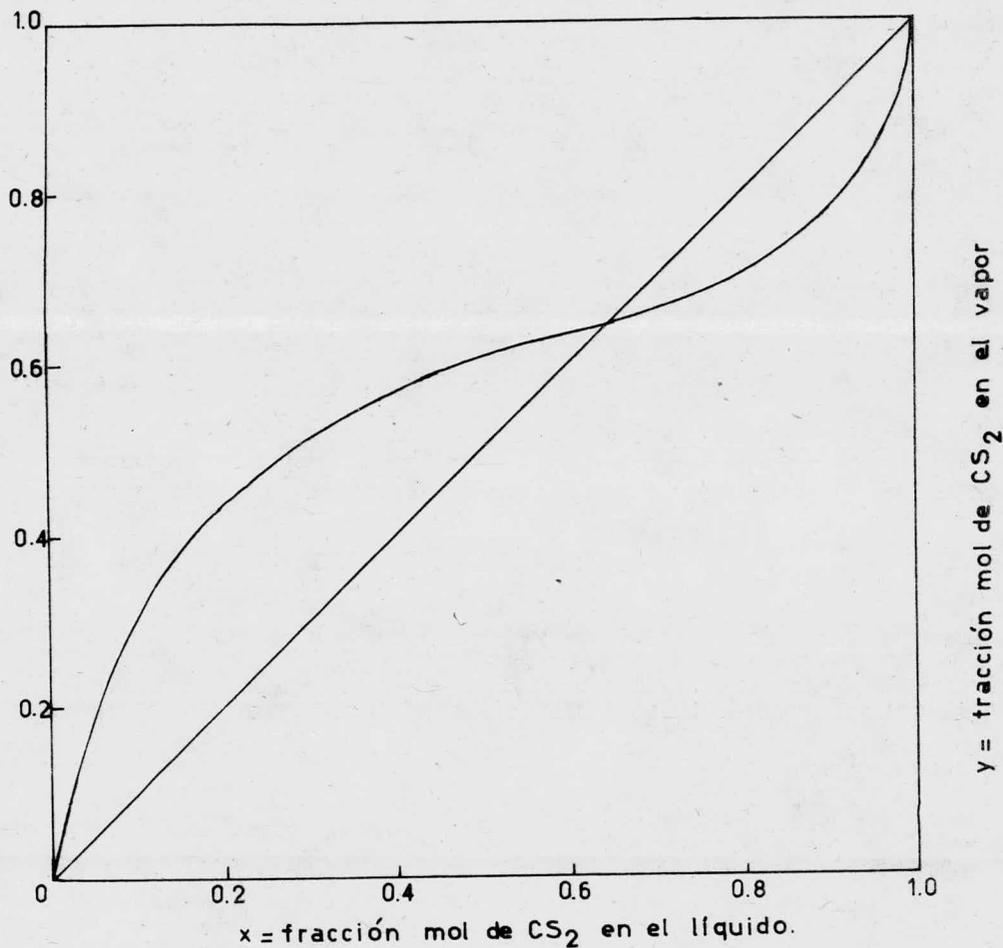


Fig. 3.- Diagrama x vs y (fracción mol)
Punto azeotrópico = 64.10 % mol.
(a) y (b) a presión constante.

(b)

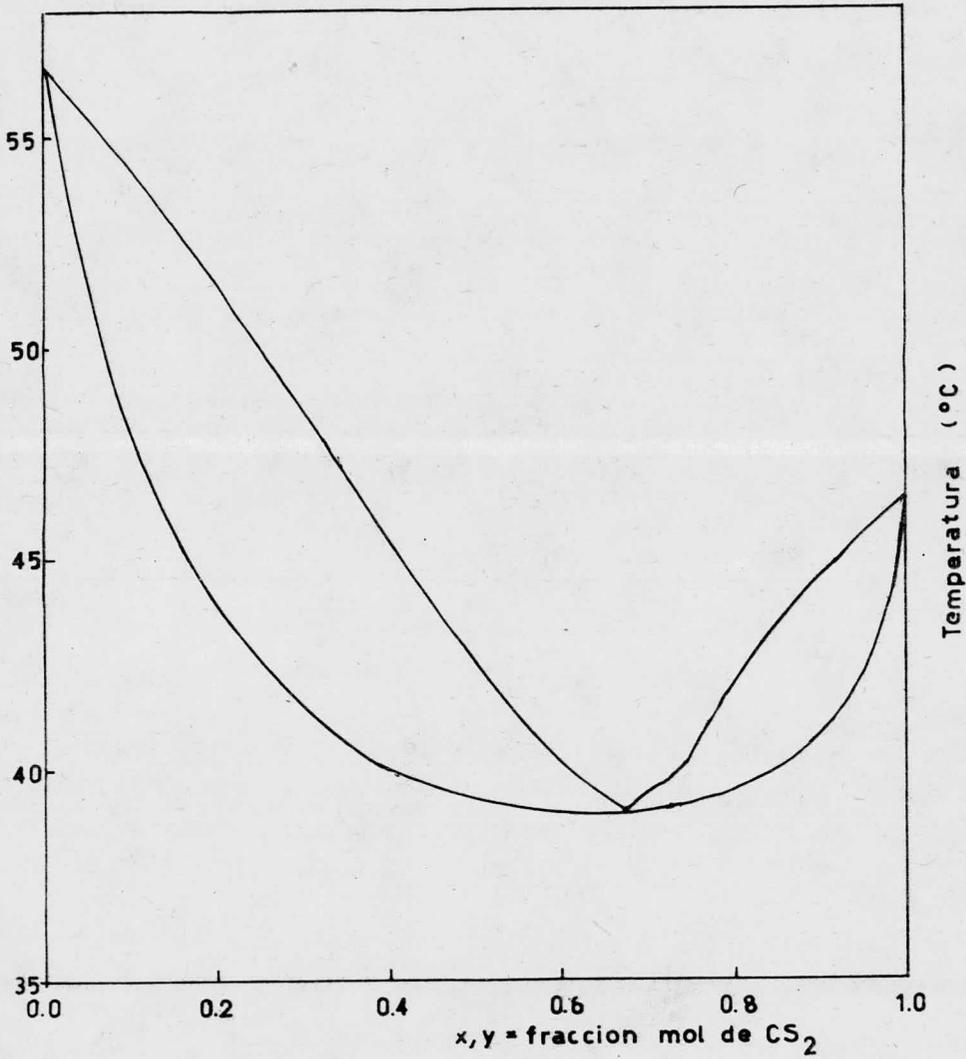


Fig.3.-Diagrama T vs (x,y)
Sistema CS₂-Acetona
Temperatura azeotrópica = 39.10°C.

Sistema Acetona-Cloroformo.
Azeotropo con punto de ebullición
mínimo

P = 760 mm Hg.

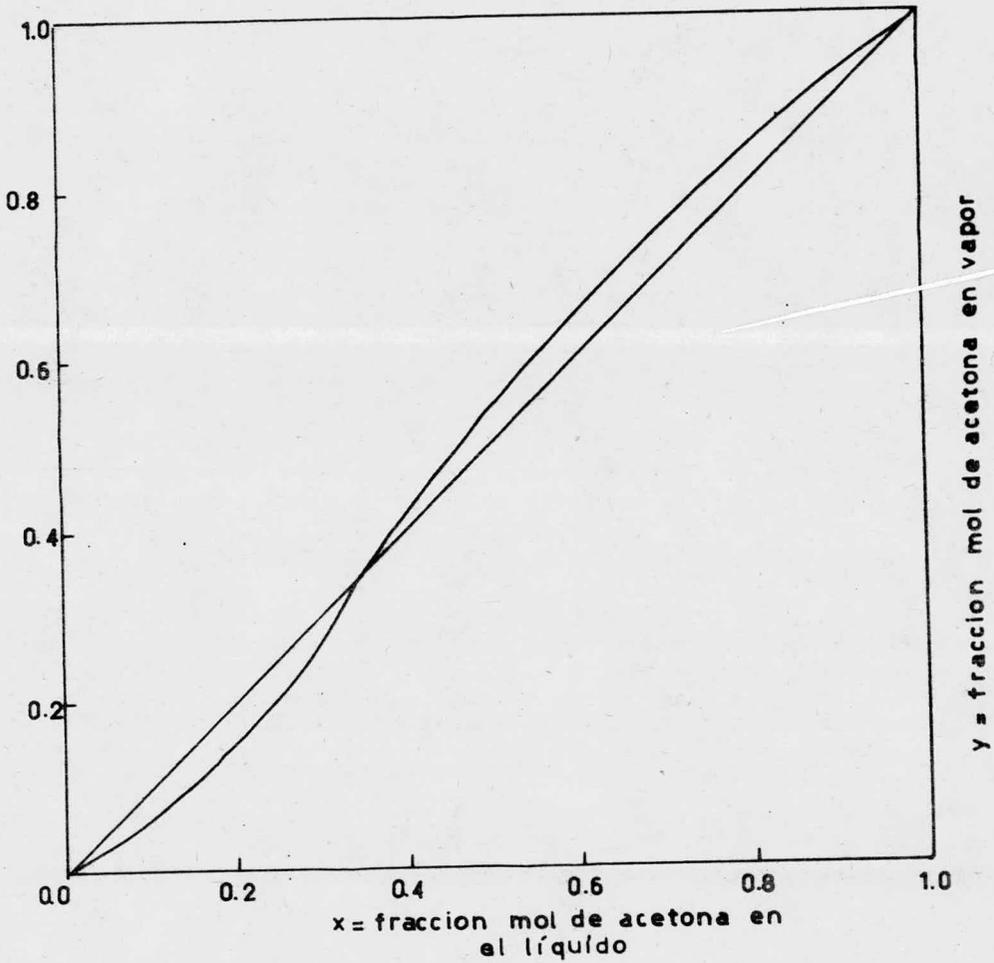


Fig.4.-Diagrama de x vs y (fracción mol)
Punto azeotrópico = 34.20 % mol.
(a) y (b) a presión constante.

(b)

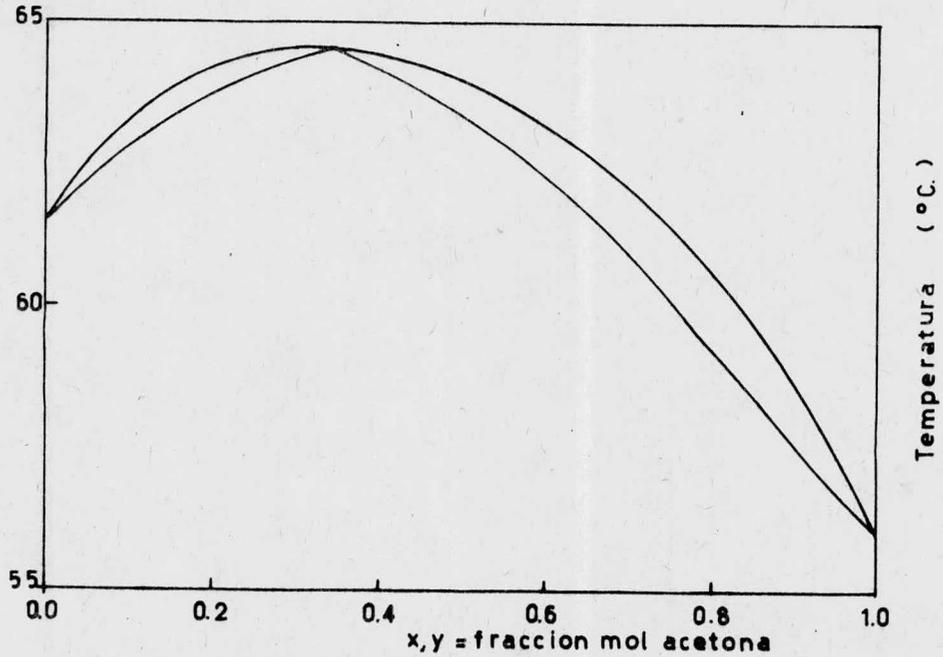


Fig. 4.-Diagrama de T vs (x,y)
Sistema acetona - cloroformo
Temperatura azeotropica = 64.45° C.

Sistema AIP - H₂O
Azeotropo con punto de ebullición máximo
P = 760 mm Hg
(a)

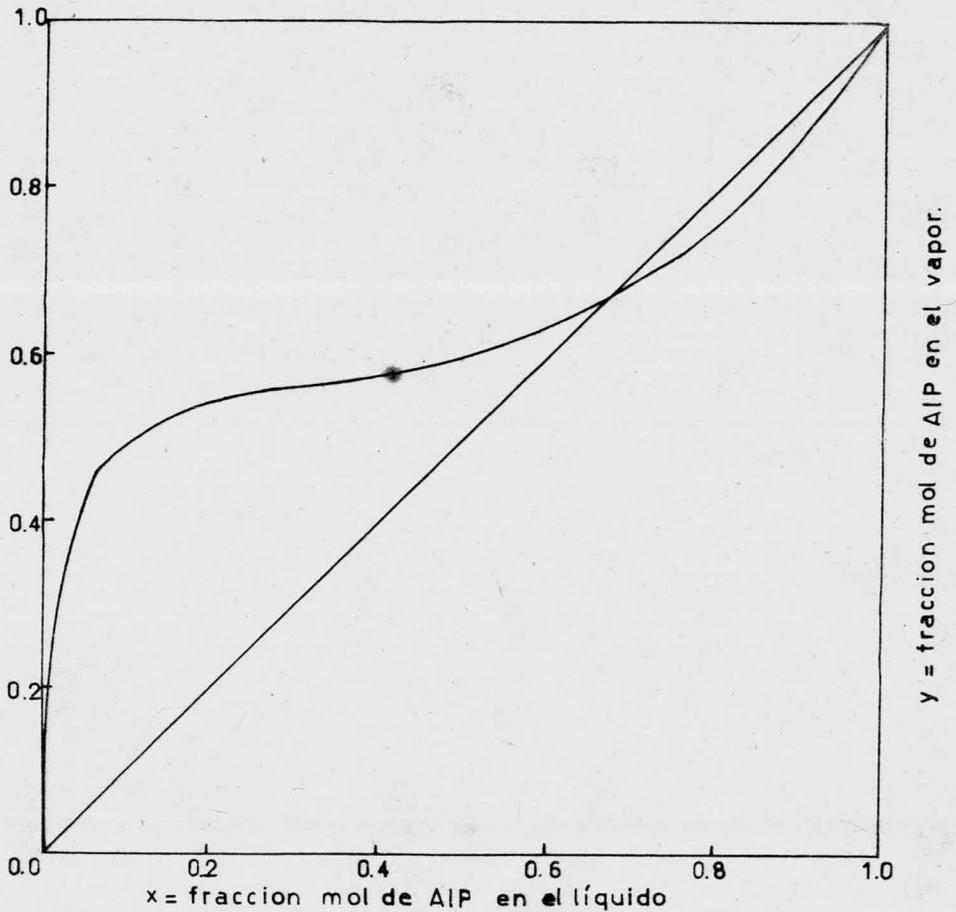


Fig.5.- Diagrama de x vs y
Punto azeotropico = 58.7 % mol.
(a) y (b) a presion constante,

(b)

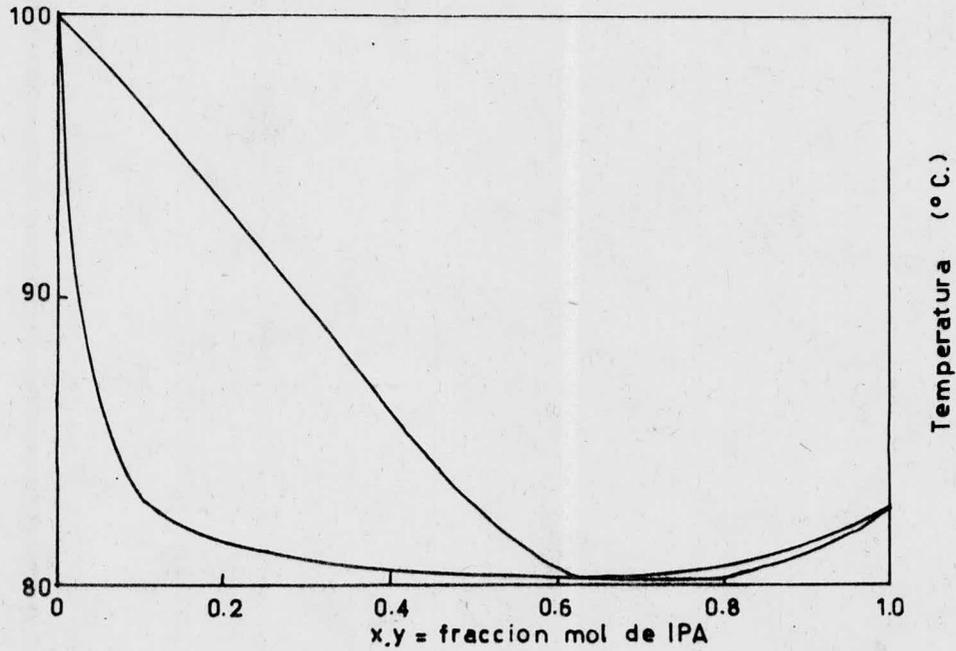


Fig.5.-Diagrama de T vs (x,y)
Sistema AIP - H₂O
Temperatura azeotropica = 80.10°C.

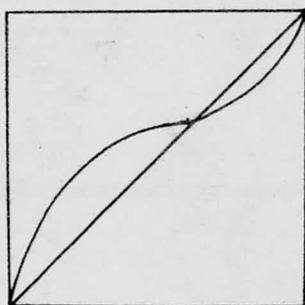
H₂O que es separado por la adición de benceno.

Estudio realizado:

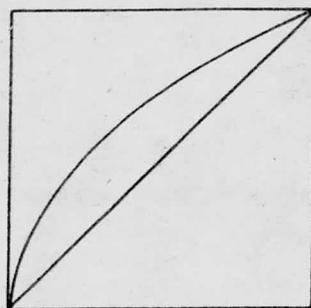
Este capítulo como su nombre lo indica se dedica a repasar en una forma muy somera la sección de destilación azeotrópica. El problema a estudiar es separar el azeotropo formado sin utilizar benceno, atacando este caso desde varios puntos de vista como a continuación se expone.

En los sistemas azeotrópicos de punto de ebullición mínimo al variar la presión del sistema, el punto azeotrópico varía directamente con respecto a la presión. En algunos sistemas es posible alcanzar la máxima pureza con sólo la variación de la presión. Para estos casos se necesitan sistemas con puntos azeotrópicos sensibles a la presión, que presenten un caso como:

$$P_1 < P_2$$



P_1



P_2

El sistema AIP-H₂O presenta la siguiente variación; con respecto a la presión: (+)

P (mmHg)	Punto de eb. (°C.)	Punto azeotrópico(%mol)	Figs.
3087	120.45	69.50	6
760	80.10	68.70	5
380	63.90	67.50	7
190	49.33	67.05	8
95	36.00	66.70	9

(+) Referencia 19 al final de la tesis.

Se observa que la variación del punto azeotrópico - con respecto a la presión es demasiado pequeña, así de 760 mmHg hasta cuadruplicar ésta presión el punto azeotrópico se mueve solamente en 0.8 % mol de - AIP (69.50 % mol) por lo que resulta impráctico pensar en mover el punto azeotrópico hasta una concentración de especificación(99.9% mol) simplemente -- con aumento de presión.

Otra alternativa más factible es bajar la presión, - estudiándose en éste caso la presión de 95 mm; todo el estudio se hace en base a 760 mm, ya que según - datos reportados, en la mayoría de los procesos todo el sistema es llevado a cabo alrededor de la presión atmosférica exceptuando el reactor.

Aunque la variación de concentración no es muy grande (2.0 % mol) es probable pensar en un flash.

Sistema AIP - H₂O

P = 3087 mm Hg.

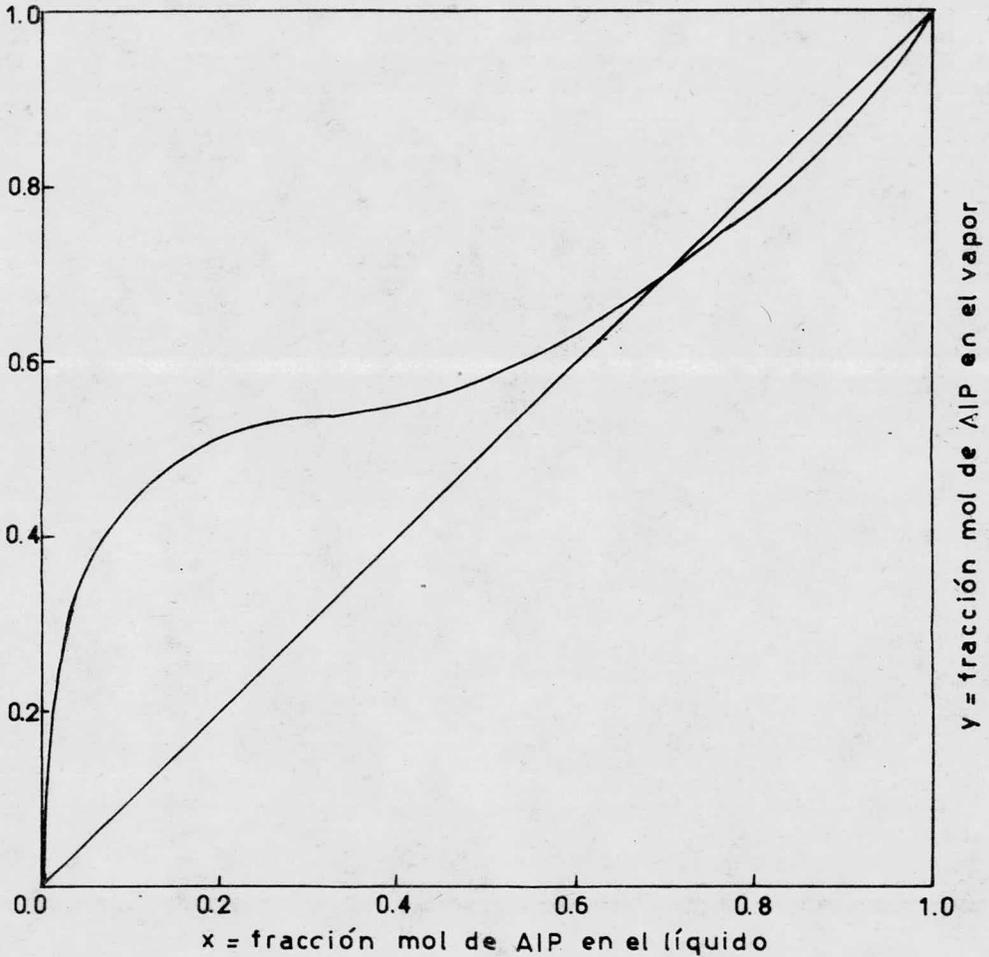


Fig.6.-Diagrama de x vs y

Punto azeotropico = 69.50 % mol

- 267 -

Sistema AIP - H₂O

P = 380 mm Hg.

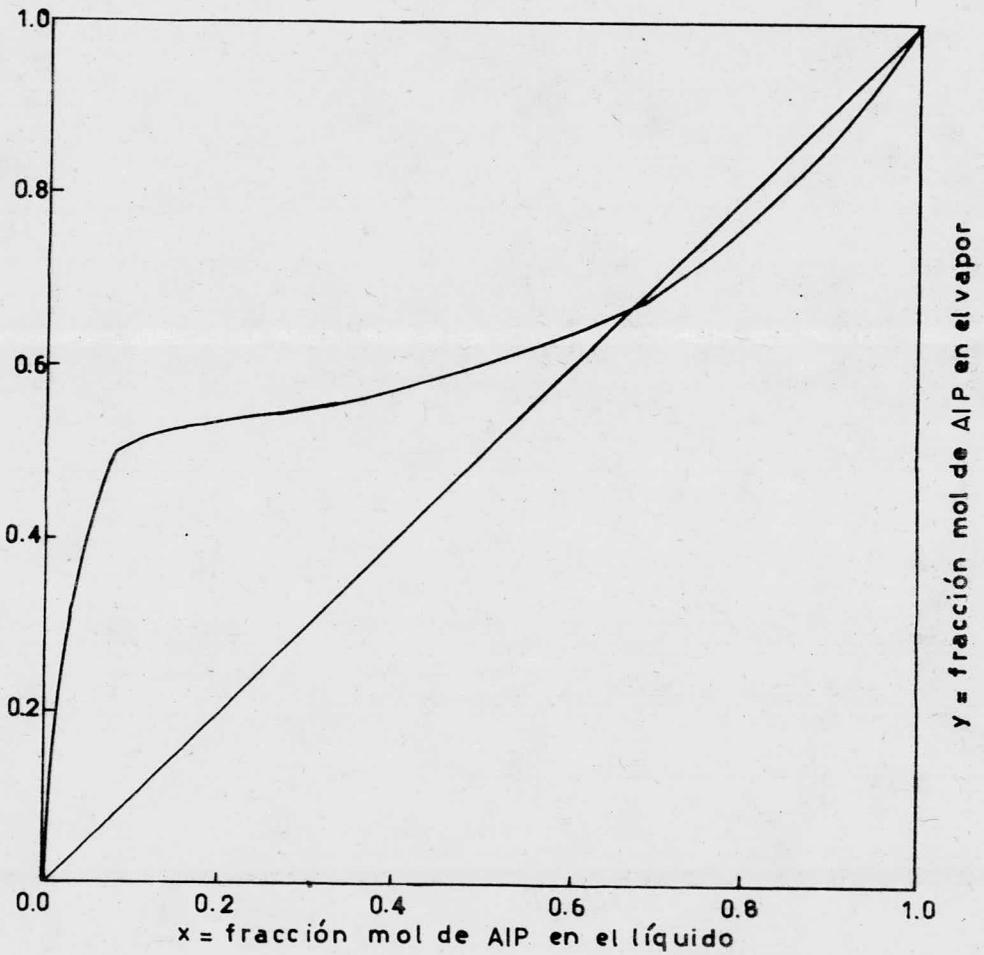


Fig.7.-Diagrama de x vs y
Punto azeotrópico = 67.50% mol.

Sistema AIP - H₂O

P = 190 mm Hg

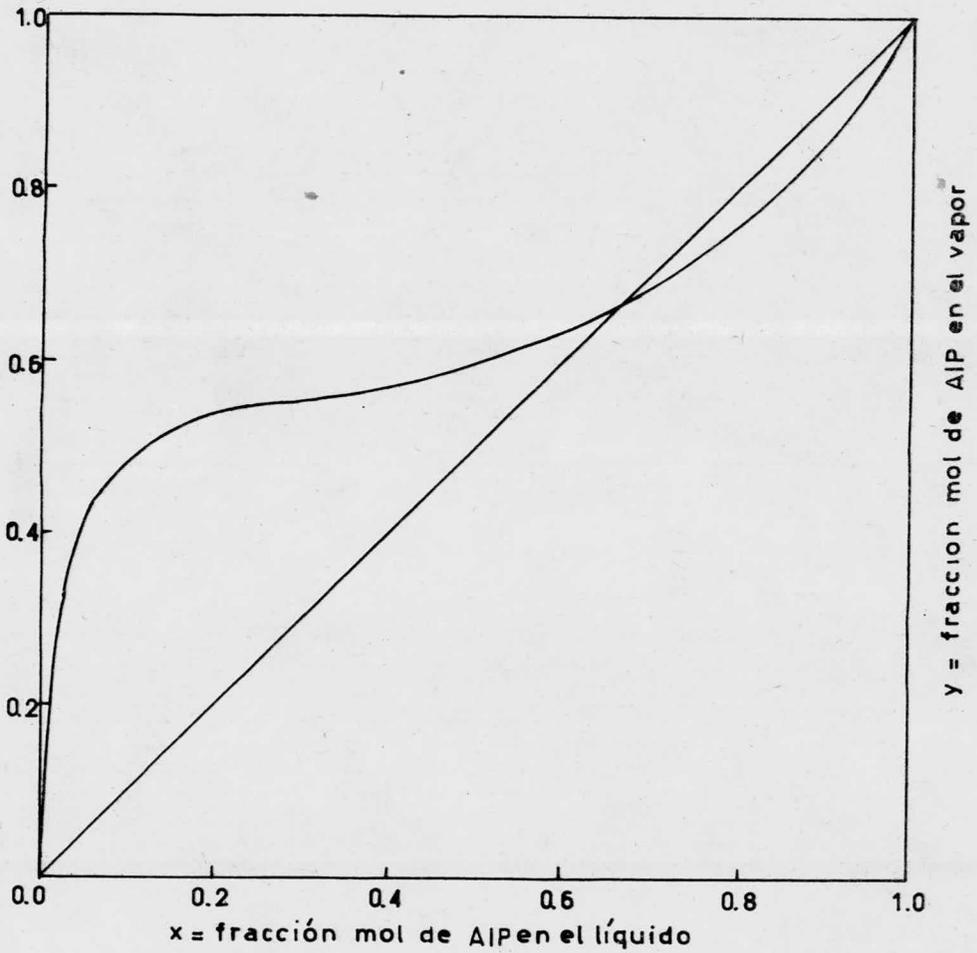


Fig.8.-Diagrama de x vs y
Punto azeotropico = 67.05 % mol

Sistema AIP. - H₂O
P = 95 mm Hg.

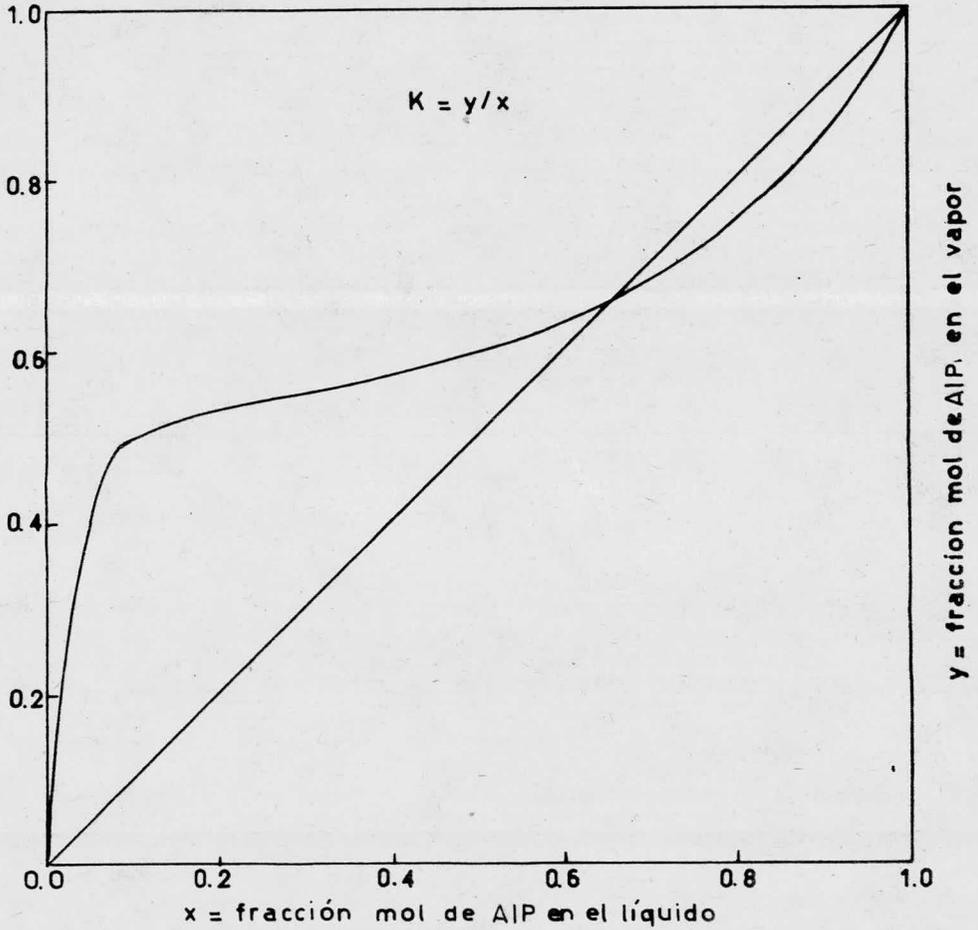
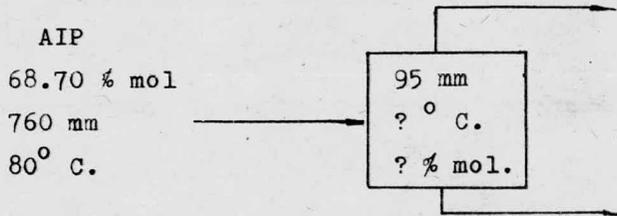


Fig.9.-Diagrama de x vs y
Punto azeotropico = 66.7 % mol.



La figura 10 muestra la parte posterior al punto --- azeotrópico a 95 mm, siendo esta la zona de trabajo para efectuar el flasheo. A continuación se hace un balance de materia para saber que concentración se tiene en el recipiente del flasheo.

ECUACIONES

Ecuación del balance de materia:

$$Lx = L \left[(1 - \psi)x' + \psi y \right]$$

$$x' = \frac{x}{1 + \psi(K - 1)} \quad (1)$$

x' = fracción mol en el recipiente del flasheo

x = fracción mol a la entrada del recipiente

ψ = fracción vaporizada en el recipiente

K = relación de vaporización de equilibrio

$$K = y/x = p^{\circ}/P_t$$

p° = presión de vapor del componente puro

P_t = presión total del sistema

Cálculo de las presiones de vapor por medio de la ecuación de Antoine:

$$\log p^{\circ} = A - \frac{B}{t + C} \quad (2)$$

A, B, C = Constantes de la ecuación de Antoine

t = Temperatura ($^{\circ}$ C.)

Constantes para el AIP: A = 7.75634

B = 1366.142

C = 197.970

Constantes para el agua: A = 7.96681

B = 1668.210

C = 228.00

Cálculo para t = 36° C

$$(I) \text{ AIP} \quad \log p_I^{\circ} = 7.75634 - \frac{1366.142}{36 + 197.97}$$

$$p_I^{\circ} = 85.9944 \text{ mm}$$

$$(W) \text{ H}_2\text{O} \quad \log p_W^{\circ} = 7.96681 - \frac{1668.210}{36 + 228.00}$$

$$p_W^{\circ} = 44.4460 \text{ mm}$$

$$K_I = \frac{85.9944}{95} = 0.90520$$

$$K_W = \frac{44.4460}{95} = 0.46785$$

Para el cálculo de balance de masa:

1o. Se supone ψ

2o. Se calculan las x_i

3o. la $\sum x_i = 1$, debe chequear; si no chequea se debe repetir desde el paso 1.

1o. se supone $\psi = 0.5$

2o. se calcula las x_i según la ecuación (1)

$$x'_I = \frac{0.687}{1 + 0.5(0.9052 - 1)} = 0.7212$$

$$x'_W = \frac{0.313}{1 + 0.5(0.4678 - 1)} = 0.4265$$

3o. $\sum x_i = 1$

$$0.7212 + 0.4265 = 1.1477$$

por lo tanto $\sum x_i \neq 1$

Para $\psi = 0.4$ $x'_I = 0.7141$

$$x'_W = 0.3977$$

$$\sum x_i = 1.1117 \quad \therefore x_i \neq 1$$

Para $\psi = 0.003$ $x'_I = 0.6872$

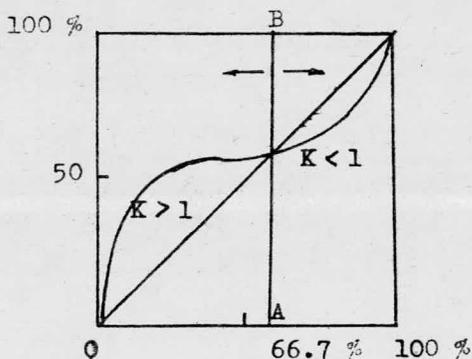
$$x'_W = 0.3135$$

$$\sum x_i = 1.0007$$

Como es muy pequeña la fracción vaporizada se hicieron intentos a varias temperaturas. La tabla 4 resume los datos obtenidos.

Según la definición donde $K = y/x$; implica que en la sección donde el AIP es menos volátil que el agua, K_I debe ser menor que 1, de lo contrario el punto de la concentración obtenida no se localiza en la región superior al azeotropo.

Los resultados de la tabla 4 se pueden explicar con el siguiente diagrama:

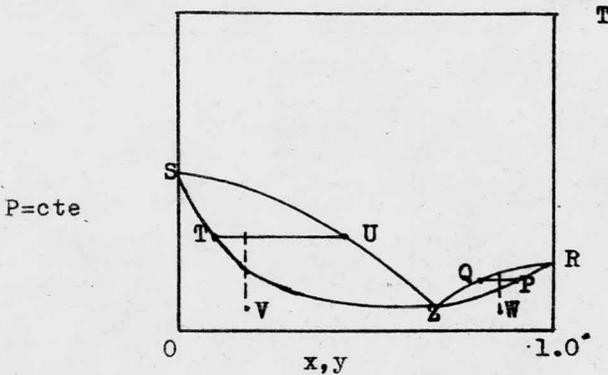
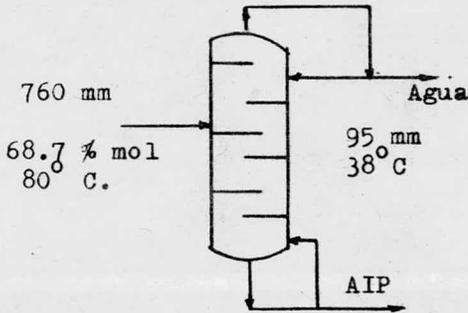


la línea AB separa en dos secciones el diagrama, anterior y posterior al punto azeotrópico. Superior a los 38°C. la concentración de AIP se desplaza hacia la izquierda con lo cual se cae en la región anterior el azeotropo y no es lo que se necesita; sin embargo, a 38 y 36°C a pesar de alcanzar la concentración superior al punto azeotrópico, se presenta otro problema, como las fracciones evaporadas son muy pequeñas, se concluye que, toda la alimentación pasa como líquido y además con la misma concentración, con lo cual el flash propuesto queda descartado para efectuarse en este sistema.

TABLA 4

T (°C)	P_I^0 (mmHg)	P_W^0 (mmHg)	K_I	K_W	Ψ	X_I'	X_W'	ΣX_1
60	288.9944	149.4218	3.0424	1.5728	0.500	0.3407	0.2433	0.5840
48	159.3088	83.6702	1.6769	0.8807	0.500	0.5152	0.3328	0.8460
40	103.6391	34.8554	1.0909	0.3667	0.500	0.6571	0.4580	1.1151
39	98.0162	52.3398	1.0317	0.5509	0.500	0.6763	0.4036	1.0799
38	92.6545	49.5842	0.9753	0.5219	0.005	0.6870	0.3137	1.0007
36	85.9944	44.446	0.9052	0.4678	0.003	0.6872	0.3135	1.0007

Otra posibilidad de romper el azeotropo podría ser destilando, en su sección después del punto azeotrópico. Observando el diagrama T vs composición, se obtendrá una explicación y conclusión para saber si es factible llevar a cabo ésta posibilidad.



Los componentes en cualquier parte del diagrama -- al calentarse o enfriarlos tienden a alcanzar su vapor de equilibrio. Por ejemplo en el diagrama anterior la mezcla (V) alcanza el vapor de equilibrio (U) en el componente más volátil que en el líquido (T). Para la mezcla (W) el vapor de equili--

brio (Q) es menos rico en la substancia más volátil que en el líquido (P). Por lo tanto una mezcla de composición Z alcanza una composición de vapor idéntica con el líquido, y consecuentemente ebulle a -- temperaturas constante sin cambios de composición.-- Si las soluciones T ó P están ebuliendo en un recipiente abierto con escape continuo de los vapores, -- la temperatura y composición de los líquidos residuales en cada caso se mueven a lo largo de la curva alejándose del punto Z, hacia S para el líquido T y hacia R para el líquido P.

Toda la literatura acerca del tema concluye que éstas mezclas no pueden ser separadas por métodos de destilación ordinaria, puesto que, la composición azeotrópica es $y^+ = x$ y $\alpha = 1.0$, (exceptuando los valores de $x = 0$ ó 1).

α es la volatilidad relativa del sistema que representa a la relación de concentración de I y W en una fase también se conoce como la relación que indica que tan fácil es separar determinada mezcla.

$$\alpha = \frac{y^+ / (1 - y^+)}{x / (1 - x)} = \frac{y^+ (1 - x)}{x (1 - y^+)} \quad (3)$$

y^+ = fracción mol, concentración de vapor -- en equilibrio con x.

x = fracción mol, concentración en el líquido (en mezclas binarias).

Entre más amplio sea el valor de α superior a la unidad, más grande es el grado de separabilidad del sistema. Así cuando $\alpha = 1$, NO hay separación posible (en las mismas condiciones). Además, para que pueda ser efectuada la destilación, se recomienda que α debe ser igual a 1.05 o más.

Para el caso del sistema AIP-H₂O, después del punto azeotrópico y tomando datos de la figura 10, se encuentran los siguientes datos para α :

según la ecuación (3)

$$\begin{array}{l} \text{Para } x = 0.70 \\ y^+ = 0.684 \end{array} \quad \alpha = \frac{0.684 (1 - 0.70)}{0.70 (1 - 0.684)} = 0.9277$$

$$\begin{array}{l} \text{Para } x = 0.80 \\ y^+ = 0.75 \end{array} \quad \alpha = 0.7500$$

$$\begin{array}{l} \text{Para } x = 0.90 \\ y^+ = 0.846 \end{array} \quad \alpha = 0.6104$$

$$\begin{array}{l} \text{Para } x = 0.98 \\ y^+ = 0.962 \end{array} \quad \alpha = 0.5166$$

Como se puede observar en los datos, cuando el valor de x recorre todo el rango, desde el punto azeotrópico hasta cerca de la unidad, el valor de α disminuye y, además todos los valores son menores a la unidad. Por lo tanto de acuerdo a la definición de α expuesta anteriormente este sistema NO -

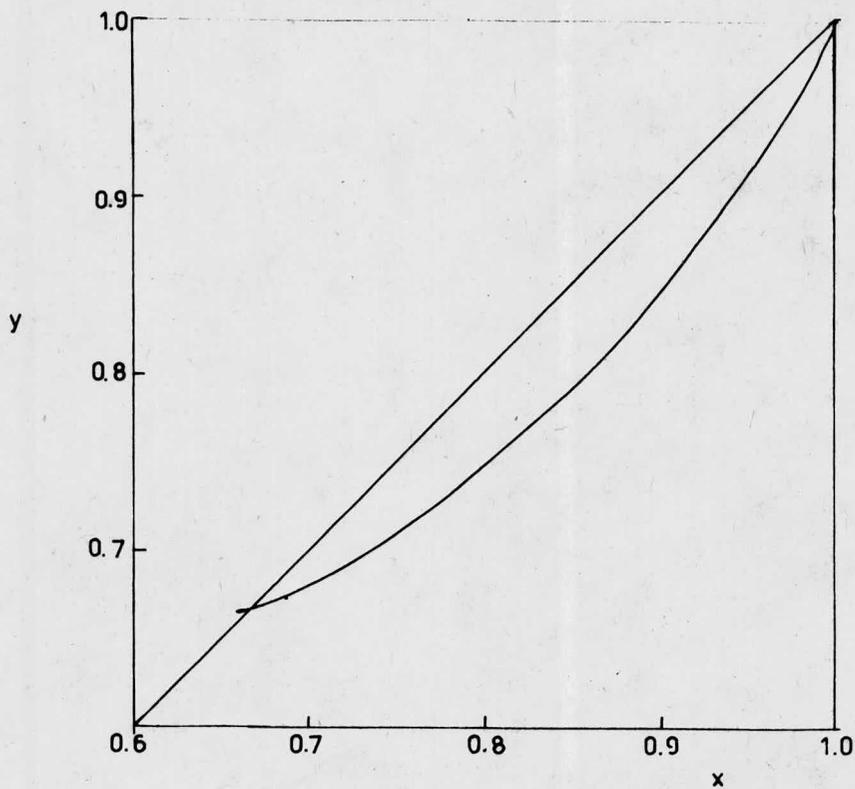


Fig.10.-Diagrama de x vs y de la seccion despues del punto azeotropico a 95 mm Hg.

se puede destilar por métodos simples.

Con el estudio que se ha llevado hasta este momento y tomando en cuenta las dificultades técnicas que presenta éste sistema, es más factible llevar a cabo la separación del azeotropo, añadiendo un tercer componente, que en este caso es benceno.

Es posible, que puedan haber otras formas de romper este azeotropo más económicamente que en la forma actual una forma sería añadiendo un componente más barato que el benceno y que funcione como tal, pero todas éstas investigaciones son temas fuera de este trabajo.

Con todo el estudio expuesto anteriormente, espero haber aportado, aunque en una pequeñísima parte, al progreso de la Ingeniería Química que existe actualmente en México.

CAPITULO VI

SUGERENCIAS Y CONCLUSIONES

La obtención del AIP, como materia básica para otros procesos, todavía es de importancia en México. Este componente es la materia prima para la obtención de la acetona, que tiene gran demanda en el mercado como producto intermedio.

La acetona actualmente se obtiene a partir de varios métodos, además del isopropanol, se obtiene a partir de la oxidación directa del propileno usando aire, - por la síntesis del fenol vía cumeno, por la vía peróxido de hidrógeno, y por la síntesis de glicerina - vía alcohol alílico. El proceso que tiende a desplazar al AIP es la obtención del fenol vía cumeno, ya que en este proceso, la acetona se obtiene como subproducto.

Este estudio de los procesos de la obtención del AIP se inició cuando Pemex aún conservaba el método indirecto, según últimos informes Petroleos Mexicanos, - compró tecnología japonesa, la cual está basada en - el empleo de un catalizador dentro del equipo instalado actualmente. Al emplear dicha tecnología, Pemex obtendrá mejores beneficios si tomamos en cuenta que según las comparaciones hechas en este trabajo, nos

llevan a la conclusión de que el método de hidratación directa es el más conveniente.

En el capítulo IV se explicaron más ampliamente todas las ventajas que tiene el método de hidratación directa, sobre el método de hidratación indirecta, y al igual que en ese capítulo se concluye que debido a la mayoría de ventajas que presenta, será el método más apropiado de obtener AIP, mientras exista demanda de este producto.

En cuanto al estudio de la sección de destilación azeotrópica, todos los datos obtenidos se resumieron en el capítulo V y lo que en un principio se presentó como el problema principal y que fué el móvil del estudio nos condujo a la conclusión de que es más factible económica y técnicamente -dentro de lo que se estudió- romper el azeotropo AIP-H₂O con benceno, que es el método utilizado por todos los procesos actuales. Esto no debe considerarse como una conclusión definitiva, aunque para explorar nuevas alternativas se necesita un estudio más a fondo de la sección de destilación de los procesos actuales.

Espero que los datos reportados sirvan como un paso a estudios posteriores y que de esta manera se decida la economía de este proceso.

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

- 1.- Astel, Melvin Jensen ✓ TP 690
The Chemistry Petrochemical AB3
Reinhold Publishing Corporation
New York, 1956.
- 2.- Carleton Ellis
The chemistry of petroleum derivates ✓
Vol. II
Third Printing
Reinhold Publishing Corporation
New York, 1945.
- 3.- Héctor Oviedo Estrada
Tesis: Cálculo para aumentar la producción de al cohol isopropílico. (1972) ✓
Instituto Tecnológico Regional en Cd. Madero Tam.
- 4.- Robert E. Treybal
Mass transfer Operations
Second Edition
Mc Graw-Hill Kogakusha, LTD.
1968.
- 5.- E. J. Hoffman
Azeotropic and extractive distillation
Interscience publishers a division of John Willy
& Sons.
New York-London-Sydney.

- 6.- Anuario para la industria Petroquímica Mexicana 1973/1974
- 7.- Pemex
Refinería Salamanca 1973
Refinería Ing. Antonio M. Amor
- 8.- Petroleos Mexicanos 1976 ✓
El petróleo
XV Edición
México, D. F. 18 de Marzo de 1976
- 9.- Pigford R. L.
"Chemical Technology; the past 100 years"
Chem eng News 1976 Abril 6, 199
- 10.-Herman F. Mark, John V. Mc. Ketta Jr., Donald-
F. Othmer.
Encyclopedia of Chemical Technology
Vol. 16
Second completely revised edition ✓
John Wiley & Sons, Inc.
USA 1968
- 11.-Instituto Mexicano del Petróleo
Subdirección de Estudios Económicos y Planea--
ción Industrial
Desarrollo y perspectivas del sector secunda--
rio de la Industria Petróquímica.
1o. Edición
México, 1973

- 12.- Isopropyl Alcohol, Stone & Webster Eng. Corp. ✓
Hidr Proc 1961 40 (11) 260
- 13.- Tatsuo Horie, Masao Ima Isumi and Yasuo Fujiwara.
" New Low Cost Isopropanol Process "
Hidr Proc 1970 49 (3) 119-120
- ✓ 14.- Tokuyama Soda Co., LTD.
" Isopropanol "
Hidr Proc 1971 50 (11) 172
- 15.- Yasuharu Onoue, Yukio Mitzutani, Sumio Akiyama, Yosuye Izumi and Hirofumi Ihara.
" Isopropyl alcohol by Direct Hidration of Propylene "
Bull Jap Petr Inst 1973 15 (1) 50-55
- 16.- W. Neir and J. Woellner
" Use Cation catalyst for IPA "
✓ Hidr Proc 1972 51 (11) 113-116
- 17.- William J. Tapp
" Hidration and Hydrolysis "
IEC 1952 44 (9) 2020-2024
- 18.- Robert Kunin, Erich F. Meitzner, James A. Oline, Sallie A. Fisher, and Horman Frisch.
" Caracaterization of Amberlyst 15 -"
IEC Prod Res Dev 1962 1 (2) 140-144
- 19.- Abraham Wilson and Edward L. Simons.
" Vapor-liquid equilibria, 2 propanol-water system "
IEC 1952 44 (9) 2214-2219

- 20.--J.R. Kaiser, Harol Beuther, L.D. Moore, and --
R. C. Odioso.
"Direct Hidration of Propylene over ion Ex---
change Resins"
IEC Prod Res Dev 1962 1 (4) 296-302
- 21.--Frank M. Majewski and L. F. Marek
"Hidration of Propylene under pressure"
IEC 1938 30 (2) 203-210
- 22.--R. C. Odioso, A. M. Henke, H. C. Stauffer, --
and K. V. Frech
"Direct Hidration of Olefins"
IEC 1961 53 (3) 209-211
- 23.--C. H. Kline and V. Kollonitsch
"Catalyc Activity of Tungsten"
IEE 1965 57 (9) 53-60
- 24.--John H. Perry
Chemical Engineers' Handbook
Fourth Edition
MC. Graw-Hill, Inc. Chem. Eng. Series.
1963
- 25.--Acetone-Hoechst-UHDE Corp.
Hydr Proc 1969 48 (11) 140
- 26.--Acetone-BP Chemicals LTD.
Hydr Proc 1969 48 (11) 139
- 27.--Isopropanol-Hibernia Chemie GMBH.
Hydr Proc 1967 44 (11) 195

APENDICE

- TABLA I.- Propiedades físicas del AIP Anhidro
- II.- Propiedades físicas del AIP Azeotrópico.
- III.- Presión de vapor del AIP.
- IV.- Especificaciones de las sales típicas del AIP.
- FIGURA I.- Composición líquido-vapor de las -- mezclas de AIP-H₂O y sus puntos de ebullición.
- II.- Índice de refracción vs composición de las mezclas AIP-H₂O a 25° C.
- III.- AIP-H₂O: viscosidad cinemática vs -- composición a 25° C.
- IV.- Variación de la temperatura con la presión de vapor del agua, 2 propanol, y azeotrópico.
- V.- Variación de la presión de vapor -- del AIP con respecto al azeotrópico.
- VI.- Conversión del AIP como función de la temperatura.
- VII.- Constante de velocidad de primer órden como función de la presión.
- VIII.- Efecto de la temperatura sobre la -- conversión del propileno a AIP en -- la hidratación en la fase líquida.

TABLA I

Acides, como ácido acético	0.002% peso, máx.
Temperatura de autoignición	460°C
Punto de ebullición a 760 mm	82.3°C
50 mm	27°C
10 mm	20°C
Coefficiente de expansión a 55°C	0.00111
Color, escala P _t -Co	10 máx.
Presión crítica	53 atms.
Densidad a 20°C	0.7864 g/ml
25°C	0.7809 g/ml
Constante dieléctrica a 20°C	18.62
40°C	16.24
80°C	11.91
Destilación a 760 mm	Destila enteramente dentro de un rango de 1.0°C el cual incluye 82.-3°C.
Peligro al fuego.	Peligroso cuando se expone al calor o flama directa.
Punto de flasheo (con superficie libre)	70°C
Punto de congelamiento	-87.8°C
Calor de combustión	7970 cal/g
	7942 cal/g

Calor de fusión	21.08 cal/g
Calor de vaporización	287 Btu/lb.
Límite inferior de inflamabilidad en el aire	2.65% vol.
Mac.	400 p.p.m en - el aire.
Peso molecular	60.09
Materia no volátil	0.002 g/100 ml máx.
Olor	No residual.
Pureza	99.5%-99.9% en vol.
Índice de refracción a 20°C	1.3772
Specific gravity a 20/20°C	0.7862-0.7867
Color específico a 20°C	0.596 cal/g/°C
Tensión superficial a 25°C	20.8 Dinas/cm.
Toxidad	Moderada por ingestión; ó ligera.
Límite superior de inflamabilidad en el aire.	7.99% en Vol.
Viscosidad a 20°C	2.4 cps.
Contenido de agua	0.5% en peso máx.
Peso por galón a 20°C	6.55 lb.
60°F	6.58 lb.

TABLA II

Punto de ebullición a 760 mm Hg	80.4°C
Composición, % vol de alcohol	91.3
% peso de alcohol	87.7
Indice de refracción, N_D^{20}	1.37685
Viscosidad a 25°C	2.106 cps.
Temperatura de inflamación	64°C
Coefficiente térmico de expansión	0.001062 /°C
Densidad (d_d^{20})	0.8150
Acidés, como ácido acético	0.0024% peso, máx.
Color, escala Pt-Co	15 máx.
Destilación a 760 mm	Destila enteramente dentro del rango de 1°C el cual incluye 80.4°C
Peligro al fuego	Peligroso cuando se expone a calor o flama directa.
Punto de flasheo (con superficie libre)	75°C
Materia no volátil	0.005 g/100 ml.máx.
Olor	No residual
Tiempo de permanganato	30 minutos mínimos, a 15°C cuando se usa el Barbet en punto final.

Pureza	91.09 % en vol.mí nimo a 15.56°C.
Specific Gravity a 20/20°C	0.8175-0.8185
Toxicidad	Moderada por ingestión- ó ligera.
Contenido de agua	9 % vol. máx
Peso por galón a 20°C	6.81 lb
60°F	6.84 lb.

TABLA III

Temperatura	Presión	Temperatura	Presión
°C	mm Hg	°C	mm Hg.
26.1	1	40	105.6
7.0	5	50	176.8
0	8.9	60	288.5
10	17.0	70	454.8
20	32.4	80	691.8
30	59.1	90	1020.7

TABLA IV

Propiedad	Grado :			Método de prueba
	91 %	95 %	Anhidro	ASTM
Pureza % vol. mín.	91.0	95.0	99.85	
Specific Gravity,				
20/20°C mín.	0.8175	0.8035		D 286
máx	0.8185	0.8055	0.7866	
Acidés, % peso co- mo ácido acético,- máx.	0.002	0.002	0.002	D 1613
Materia no volátil				
Mg/100 ml. máx.	1	2	1	D 1353
Prueba de solubili- dad en H ₂ O	. . .Claramente una diso- . . . lución infinita.			
Destilación, °C				D 1078
Inicial, mín.	79.7	80.0	81.3	
Punto de secado, - máx.	80.7	83.0	83.3	
Rango, máx.			1.0	
Color, Pt-Co, máx.	10	10	10	D 1209
Apariencia	...Clara y libre de materia... suspendida			
Olor	. . . ninguno . . .			
Olor residual	nada	nada	nada	D 1296
Contenido de agua, % peso, máx.			0.1	D 1364

% peso de AIP en el líq.

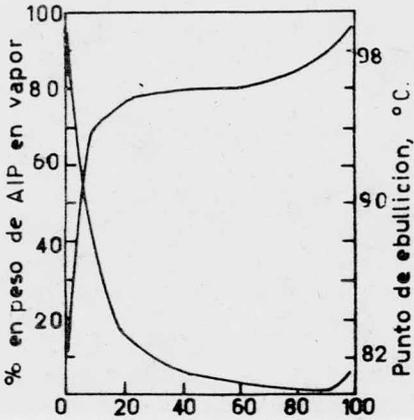


Fig. I.-Composiciones vapor-líquido de mezclas AIP-H₂O y sus puntos de ebullición.

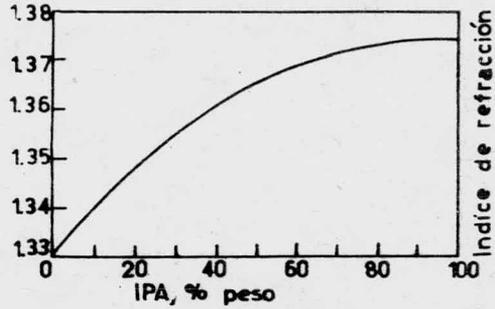


Fig. II. Índice de refracción vs composición de mezclas AIP-H₂O a 25°C.

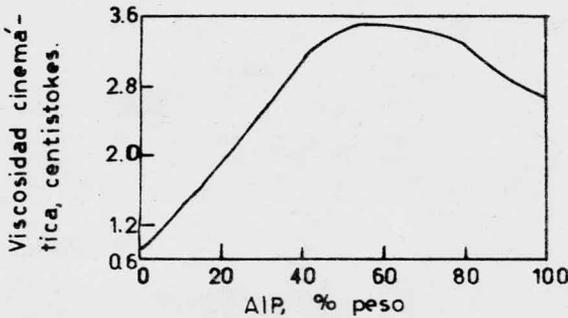


Fig. III.- AIP-H₂O
Viscosidad cinemática vs composición a 25°C.

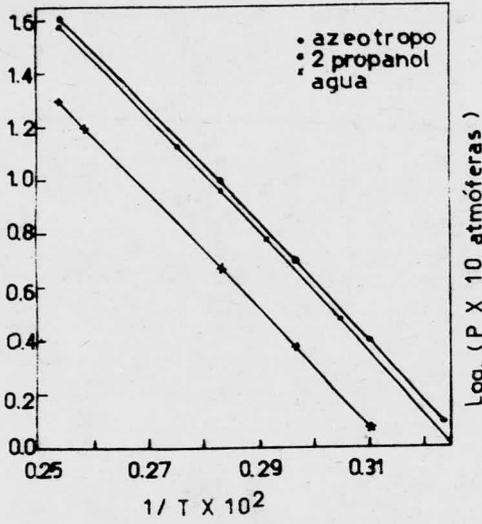
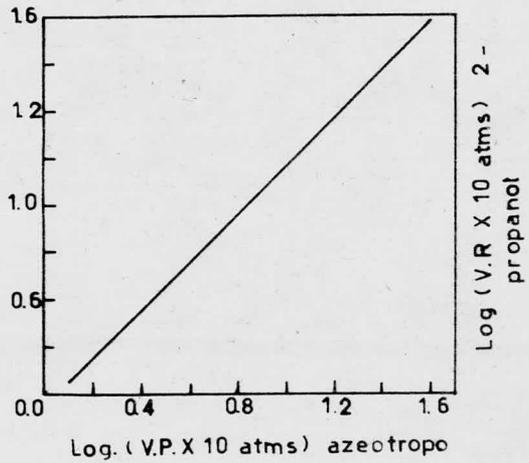
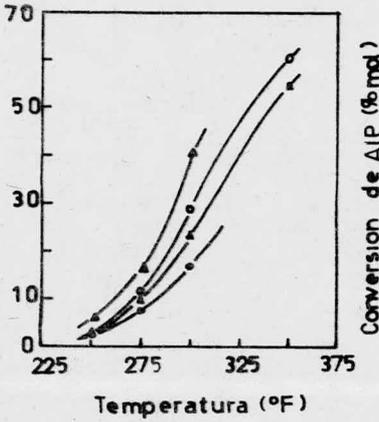


Fig.IV.-Variación de la temperatura con las presiones de vapor del agua, 2 propanol, y el azeotropo.

Fig.V.-Variación de la presión de vapor del 2 propanol con el azeotropo.

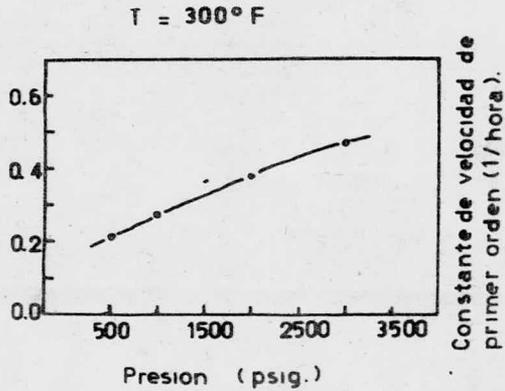




Δ 3000 psig.-1.0 LHSV
▲ 3000 psig.-2.0 LHSV
○ 1000 psig.-1.0 LHSV
● 1000 psig.-2.0 LHSV
LHSV = espacio velocidad

Fig.VI.- Conversion de AIP como una función de la temperatura.

Fig.VII.- Constante de velocidad de primer orden como una función de la presión



Datos obtenidos con el sistema catalítico de Tokuyama, a
200 Kg./cm² G.

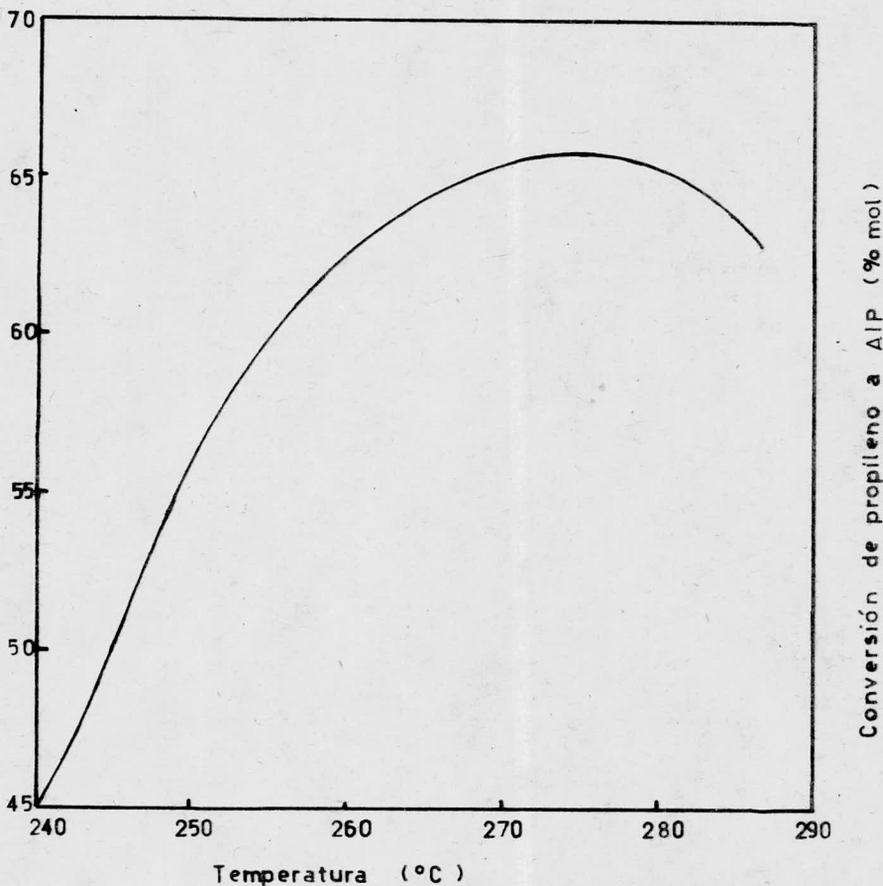


Fig.VIII.-Efecto de la temperatura sobre la conversión del propileno a AIP en la hidratación en la fase líquida.